Série U
N° d'ordre :
56

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
(MENTION SCIENCES)

PAR

Henri KROMBACH
LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR-CHIMISTE

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES ENTRE LES NITRATES, LES CHLORURES ET LES SULFATES DE SODIUM ET DE POTASSIUM.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 avril 1929 devant la Commission d'examen

MM. P.-TH. MULLER. *Président.*
L. HACKSPILL.. } *Examinateurs.*
E. CORNEC..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929

Série U
N° d'ordre :
55

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
(MENTION SCIENCES)

PAR

Henri KROMBACH
LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR-CHIMISTE

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES ENTRE LES NITRATES, LES CHLORURES ET LES SULFATES DE SODIUM ET DE POTASSIUM.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 avril 1929 devant la Commission d'examen

MM. P.-TH. MULLER. *Président.*
L. HACKSPILL.. } *Examinateurs.*
E. CORNEC..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN
—
1929

A Monsieur Eugène CORNEC

Ce travail a été fait à l'Université de Strasbourg
au Laboratoire de Monsieur Eugène CORNEC.

Je suis heureux de pouvoir exprimer à mon cher Maître
mes sincères remerciements pour les conseils éclairés
qu'il m'a donnés et pour la sympathie qu'il n'a cessé de
me témoigner au cours de ces recherches.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548014_0025

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES ENTRE L'EAU, LES NITRATES, LES CHLORURES ET LES SULFATES DE SODIUM ET DE POTASSIUM

Par Henri KROMBACH

INTRODUCTION

Le nitrate de soude du Chili s'obtient, à partir de son minerai, le caliche, par dissolution à chaud et cristallisation par refroidissement. Cette industrie est donc dominée par la question des équilibres entre solutions et sels et du déplacement de ces équilibres par variation de température.

Le caliche est une roche compacte, formée par des matières insolubles dans l'eau, cimentées par des sels solubles. Etant donné que les gisements de caliche s'étendent, d'une manière discontinue, sur une longueur de 670 km. et une largeur moyenne de 50 km. il serait surprenant que le minerai eut une composition à peu près constante.

La proportion des matières insolubles est très variable, elle peut atteindre 60 o/o. La composition de la partie soluble est très complexe et extrêmement variable. D'une manière générale, on peut dire qu'elle renferme : nitrate, chlorure, sulfate, perchlorate, iodate, borate, sodium, potassium, calcium, magnésium. Certaines substances peu-

vent faire défaut. Les perchlorates iodates et borates sont toujours en petites quantités.

L'industrie a d'abord traité, sans beaucoup s'occuper du rendement, les minerais les plus riches en nitrate et ceux qui étaient le plus facile à travailler. Elle s'attaque aujourd'hui aux minerais moins riches et plus complexes, dont les réserves sont, sinon inépuisables, du moins suffisantes pour assurer pendant plusieurs siècles une production égale à la production actuelle (2.517.000 tonnes pour la campagne 1927-1928). Le traitement se fait par les différentes variantes de l'ancien procédé et par des procédés nouveaux qui connaissent des fortunes inégales.

Plus que jamais les équilibres entre sels et solutions sont à la base scientifique de l'industrie du nitrate.

A notre connaissance Belisario Diaz Ossa est le premier qui signale, dans sa *Technologia del Salitre* (1917), la nécessité de faire des travaux du genre de ceux que firent Van't-Hoff et ses collaborateurs sur les dépôts océaniques. F. G. Donnan s'étend longuement sur le même sujet dans un programme de recherches pour l'industrie nitratière (*Revista Caliche,* Feb. 1922).

Nous avons pensé qu'il y avait d'abord lieu d'étudier es équilibres entre l'eau et les principaux sels de sodium : trate, chlorure, sulfate, et nous nous sommes trouvé d'accord en cela avec les techniciens.

Le système ternaire : eau-nitrate de sodium, — chlorure de sodium a été étudié par A. Chrétien et E. Cornec, puis le système quaternaire : eau-nitrate de sodium, — chlorure de sodium, — sulfate de sodium par A. Chrétien. Les diagrammes établis permettent, depuis les températures eutectiques jusqu'aux températures d'ébullition, de traiter quantitativement tous les problèmes où il n'intervient pas de substances solubles autres que nitrate, chlorure, sulfate et sodium.

De toutes les autres substances qui existent dans le caliche c'est le potassium qui nous a paru être la première à devoir être prise en considération et ceci pour diverses raisons.

Les eaux-mères de la cristallisation du nitrate de sodium contiennent souvent de grandes quantités de potassium et elles fournissent, soit par évaporation, soit par refroidissement artificiel, un nitrate qui renferme du potassium en quantités souvent importantes. Les fortes teneurs en potassium de certains résidus de dissolution (ripios) font penser que les sels de potassium peuvent intervenir également comme phases solides pendant la dissolution à chaud. L'extraction des sels de potassium présente un intérêt économique évident. Ajoutons qu'il existe, dans la région nord du désert nitratier, des dépôts de sels potassiques qui peuvent être traités, soit isolément, soit en même temps que le caliche.

Les équilibres entre l'eau, le nitrate de potassium, le chlorure de potassium et le sulfate de potassium ont été précédemment étudiés par E. Cornec et H. Hering.

Dans le présent mémoire nous étudierons successivement :

I. — La surface de cristallisation du système ternaire : eau-sulfate de potassium, — sulfate de sodium.

II. — Le système ternaire : eau-nitrate de sodium, — nitrate de potassium.

III. — Les équilibres entre l'eau, les nitrates et les chlorures de sodium et de potassium (Domaine du nitrate de sodium dans un système quaternaire).

IV. — Les équilibres entre l'eau, les nitrates et les sulfates de sodium et de potassium depuis 90° jusqu'à 50° (système quaternaire).

V. — Les équilibres entre l'eau, les nitrates, les chlorures et les sulfates de sodium et de potassium à la température de 75° (système quinaire).

CHAPITRE PREMIER

LA SURFACE DE CRISTALLISATION DU SYSTÈME : EAU-SULFATE DE POTASSIUM-SULFATE DE SODIUM

D'Ans (1) qui a fait en 1915 quelques mesures de solubilité dans le système ternaire : eau, sulfate de potassium, sulfate de sodium, a rassemblé les mesures antérieures relatives à ce système. Il les trouve peu concordantes et conclut qu'il serait désirable d'en faire de nouvelles.

En 1918 Blasdale (2), sans avoir connaissance du travail de d'Ans, détermine la composition des solutions saturées de deux phases solides à 0^0, 25^0, 50^0, 75^0 et 100^0 ; ses mesures sont, à elles seules, trop peu nombreuses, surtout au-dessous de 50^0, pour permettre un tracé un peu exact de la surface de cristallisation.

Au cours d'un travail qui sera exposé dans la suite, nous avons eu besoin d'une solution saturée à 100^0 de sulfate de potassium et du sulfate double de sodium et de potassium ou glasérite. Nous avons eu la surprise de trouver une composition : H^2O 100, SO^4Na^2 7,3, SO^4K^2 24,9 très différente de celle indiquée par Blasdale : H^2O 100, SO^4Na^2 13,57, SO^4K^2 20,51.

Nous avons ainsi été entraînés à faire un certain nombre de déterminations permettant de représenter la surface de cristallisation. Nous indiquerons d'abord les résultats obtenus, puis nous donnerons des détails sur quelques points.

Surface de cristallisation. — Les mesures ont été faites à 100^0, 75^0, 50^0, 34^0, 28^0, 20^0, 10^0 et 0^0. Pour chaque solution la somme des deux sels a été déterminée par évaporation au

bain-marie, puis étuvage à poids constant ; le potassium a été dosé à l'état de perchlorate après élimination des sulfates par le chlorure de baryum. Des analyses de contrôle ont été faites sur des mélanges synthétiques. Les compositions obtenues pour les solutions saturées de deux phases solides, calculées pour 100 g. d'eau et pour 100 g. de solution, figurent dans le tableau I.

TABLEAU I

Températures	pour 100 g. d'eau		pour 100 g. de solution			Densités
	SO^4Na^2	SO^4K^2	SO^4Na^2	SO^4K^2	H^2O	
Solutions saturées de SO^4K^2 et de Glasérite.						
100°	7,30	24,9	5,52	18,80	75,68	1.173
75	7,25	21,08	5,64	16,43	77,93	1.167
50	7,05	17,10	5,68	13 77	80,55	1.157
28	6,57	13,68	5,47	11,37	83,16	1.144
20	6,56	12,27	5,51	10,33	84,15	1.139
10	6,38	10,50	5,46	8,99	85,55	1.128
Solutions saturées de SO^4Na^2 et de Glasérite.						
100°	42,21	14,33	26,97	9,15	63,88	1.315
75	42,98	11,39	27,84	7,38	64,78	1.322
50	45,40	9,04	29,40	5,85	64,75	1.339
34	47,80	7,80	30,73	5,03	64,24	1.357
30°9 (interpol.)	48,45	7,50	31,07	4,80	64,13	1.363
Solutions saturées de SO^4Na^2 10 H^2O et de Glasérite.						
28°	38,47	8,05	26,26	5,49	68,25	1.314
20	22,70	9,15	17,24	6,94	75,82	1 228
10	11,80	9,10	9,75	7 53	82,71	1.160
Solutions saturées de SO^4K^2 et de SO^4Na^2 10H^2O.						
18 (interpol.)	6,2	9,0	5,4	7,8	86,8	1.120
0	6,05	8,91	5,26	7,75	86,98	1.120

La figure 1 représente la surface de cristallisation en perspective cavalière. Les concentrations, portées suivant les deux axes rectangulaires, se rapportent à 100 g. d'eau. La surface comprend quatre nappes correspondant aux quatre phases solides : sulfate de potassium (ADFLC), sulfate de sodium anhydre (KGEH), sulfate de sodium décahydraté (CLKHB) et glasérite (LFGK).

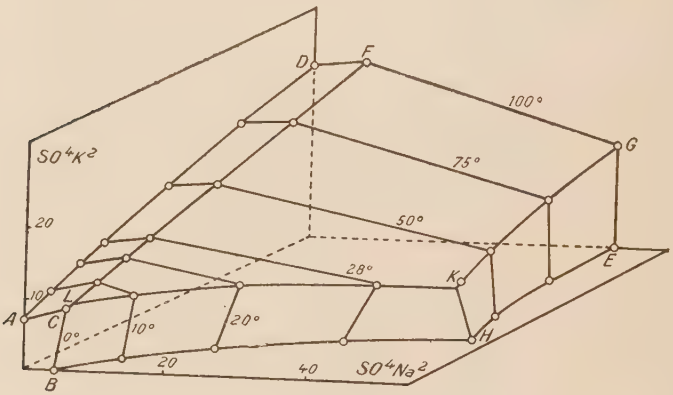

Fig. 1.

Le domaine de la glasérite est limité vers les basses températures, point L ; ce n'est qu'au-dessous de la température correspondante que les deux sulfates peuvent coexister en présence d'une solution.

On remarquera qu'à toute température la solubilité du sulfate de potassium est augmentée par addition de sulfate de sodium. Par addition de sulfate de potassium, la solubilité du sulfate de sodium décahydraté augmente ; la solubilité du sulfate de sodium anhydre diminue, au contraire.

Projection orthogonale. — Dans la figure 2, les isothermes sont projetées orthogonalement sur le plan des concentrations ; celles-ci sont encore exprimées par rapport à 100 g. d'eau (Les notations sont celles de la figure 1).

On voit que la nappe du sulfate de sodium anhydre recou-

vre en projection une partie de la nappe du sulfate décahydraté et une partie de la nappe de la glasérite. La solubilité du sulfate de sodium anhydre dans des solutions de sulfate de potassium diminue toujours lorsque la température s'élève.

Sur la figure 2 on a tracé des droites, en traits interrompus, qui sont dirigées vers les points représentatifs des diver-

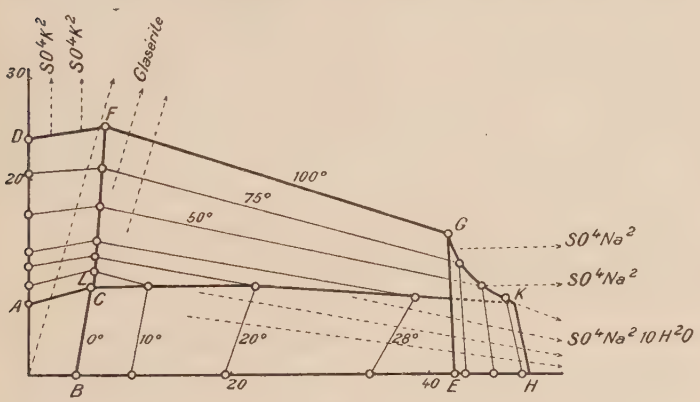

Fig. 2.

ses phases solides. Pour les phases anhydres (SO^4K^2 ; SO^4Na^2 ; glasérite) les points sont à l'infini ; le sulfate de sodium décahydraté (H^2O 100, SO^4Na^2 78,93) est seul représenté par un point à distance finie, mais hors de la figure.

Grâce à ces droites on voit aisément qu'une solution saturée de SO^4K^2 et de glasérite donne, par refroidissement, un mélange de ces deux sels. Une solution saturée de sulfate hydraté et de glasérite donne également un mélange des deux sels qui la saturent. Au contraire, le refroidissement d'une solution saturée de glasérite et de sulfate de sodium anhydre provoque une cristallisation de glasérite seule et la solution cesse d'être saturée de sulfate anhydre.

On remarquera que la droite issue de l'origine et dirigée vers le point correspondant à la glasérite ne traverse pas le domaine de la glasérite. Ce sel double est donc à solubilité

non congruente dans tout l'intervalle de température considéré ; traité par une quantité limitée d'eau, il donne un dépôt de sulfate de potassium.

La glasérite se rapproche de la congruence à mesure que la température s'élève ; on trouve, par extrapolation, qu'elle serait à solubilité congruente à partir de 113°. Cette température, franchement supérieure aux températures d'ébullition des solutions saturées, est inaccessible sous la pression atmosphérique.

Remarque. — Les calculs que l'on peut faire à l'aide du diagramme sur l'évaporation ou le refroidissement de *solutions quelconques* ne sont qu'approximatifs pour plusieurs raisons.

Les différentes branches des isothermes ont été représentées conventionnellement par des droites.

La glasérite de formule $SO^4Na^2 3SO^4K^2$ ne peut dissoudre du sulfate de potassium, mais elle peut dissoudre du sulfate de sodium à l'état de solution solide. Sa teneur en sulfate de potassium peut varier de 78,6 o/o (teneur correspondant à la formule) à 61,8 o/o (3). L'incertitude résultante croît, évidemment, à mesure que l'on s'éloigne du domaine du sulfate de potassium.

Diagramme des densités — Le diagramme 3 a été construit en portant en abscisses les densités des solutions saturées de deux phases solides et en ordonnées les températures ; les lettres conservent le même sens que dans les diagrammes précédents. La figure donne, au moins approximativement, les deux températures auxquelles trois phases solides sont en équilibre avec une solution (points K et L) ; elle donne également les densités des solutions correspondantes.

En remplaçant les densités par les concentrations en sulfate de sodium, puis par les concentrations en sulfate de potassium, on a deux diagrammes, non figurés, qui donnent les compositions des solutions K et L.

Point K. — Au point K il y a en équilibre une solution, le

sulfate de sodium anhydre, le sulfate de sodium décahydraté et la glasérite.

D'après Meyerhoffer et Saunders (4) la température, déterminée à l'aide du tensimètre, est de 30°1.

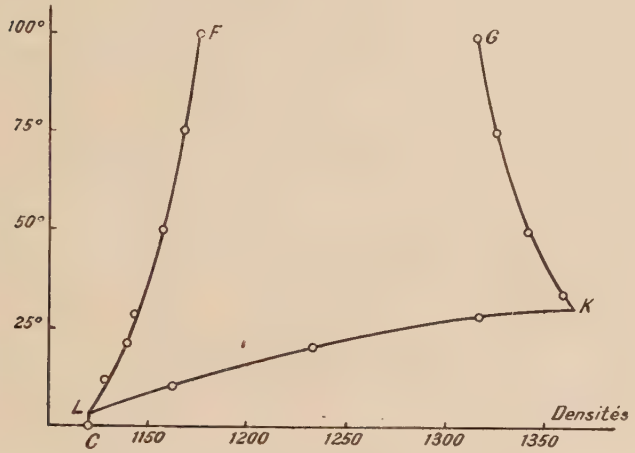

Fig. 3.

Nous avons déterminé directement cette température par analyse thermique. Le sulfate de sodium hydraté étant chauffé jusqu'à fusion partielle, on observe que la température de transition, 32°4, s'abaisse chaque fois que l'on ajoute une petite quantité de sulfate de potassium ; en continuant les additions il arrive un moment (apparition d'une troisième phases solide) à partir duquel la température ne baisse plus par addition de sulfate de potassium. La température était de 30°8.

Dans une autre expérience on a opéré de la même manière, mais on ajoutait de la glasérite au lieu de sulfate de potassium. La température trouvée a été de 30°9.

Les deux mélanges auxquels on était arrivé ont été réchauffés et refroidis plusieurs fois pour que la glasérite prenne

bien la composition correspondant à l'équilibre ; ils ont alors donné tous deux 30°9.

La composition H^2O 100, SO^4Na^2 48,5, SO^4K^2 7,5, obtenue par interpolation, est très différente de celle indiquée par Meyerhoffer et Saunders ; H^2O 100, SO^4Na^2 31,8, SO^4K^2 9,78 ; cette dernière composition est certainement fautive comme le fait observer d'Ans. La densité 1,363, obtenue également par interpolation, est elle aussi très éloignée de celle indiquée par Meyerhoffer et Saunders : 1,289.

Point L. — D'après Meyerhoffer et Saunders il y aurait à 0° une solution saturée de sulfate de potassium et de glasérite, et une autre saturée de glasérite et de sulfate de sodium décahydraté. La température, au point L, serait donc inférieure à 0°.

Blasdale est en contradiction avec Meyerhoffer et Saunders ; il trouve qu'à 0° les deux sulfates peuvent coexister en présence d'une solution.

Les mélanges de compositions très différentes que nous avons mis en œuvre à 0° nous ont tous fourni des solutions identiques dont la composition est voisine de celle donnée par Blasdale. La température au point L est donc supérieure à 0°.

Par interpolation sur divers diagrammes à grande échelle on voit que cette température est peu éloignée de 2°.

Nous l'avons déterminée par une expérience très simple. Un mélange de sulfate de potassium et de sulfate de sodium décahydraté, renfermant une molécule du second sel pour trois molécules du premier, est placé dans un vase Dewar à la température ordinaire. On ajoute un peu d'eau et on agite à l'aide d'un thermomètre. On observe bientôt que le mélange devient de plus en plus fluide par suite de la réaction :

$$3\,SO^4K^2 + SO^4Na^2 10H^2O \rightarrow 3\,SO^4K^2, SO^4Na^2 + \text{solution.}$$

En même temps on voit la température baisser lentement, puis se fixer pendant longtemps à + 1°8.

Ligne FL. — A 50° et au-dessous, nous sommes à peu près

d'accord avec Blasdale pour les compositions des solutions saturées à la fois de sulfate de potassium et de glasérite. Au-dessus de 50° nous sommes franchement en désaccord avec Blasdale et avec tous les auteurs qui ont fait des mesures dans cette région. Les compositions indiquées sont parfois assez divergentes, mais les teneurs en sulfate de potassium sont toujours plus faibles et les teneurs en sulfate de sodium toujours plus fortes que celles que nous avons obtenues.

En raison de ces divergences il y a lieu d'indiquer que nous avons atteint, de plusieurs manières, les solutions saturées de deux phases solides.

A température constante (100°, 75°, 50°) on agite de l'eau avec un excès de sulfate de potassium ; l'équilibre étant atteint, on mesure la densité de la solution saturée. On ajoute du sulfate de sodium anhydre par portions successives ; après chaque addition et lorsque l'équilibre est atteint, on mesure la densité (pratiquement on met plusieurs mélanges en œuvre). On constate que la densité augmente d'abord (solutions saturées de sulfate de potassium seul) puis qu'elle reste constante (solution saturée de sulfate de potassium et de glasérite) ; enfin qu'elle augmente de nouveau (solutions saturées de glasérite seule).

En ajoutant de la glasérite au lieu de sulfate de sodium anhydre on voit la densité augmenter, atteindre la même valeur que dans l'expérience précédente et la conserver par addition de fortes doses de glasérite (La glasérite était préparée par refroidissement d'une solution, presque saturée à chaud, renfermant en poids 11 de sulfate de sodium pour 20 de sulfate de potassium).

Enfin, en partant d'eau et de glasérite en gros excès, on a encore obtenu, conséquence de la non-congruence, une solution de même densité.

Les solutions analysées correspondaient aux paliers de densités.

A titre documentaire, nous avons rassemblé, dans le

Tableau II

	Température	pour 100 g. d'eau	
		SO^4Na^2	SO^4K^2
Solutions saturées de SO^4K^2 et de Glasérite.			
Blasdale (2)	100°	13,57	20,51
D'Ans (1)	90	13,89	19,36
Hamid (5)		12,17	19,73
Blasdale (2)	75	10,09	18,60
Vant'Hoff et Barschall (1)	60	8,21	17,81
Nacken (1)		8,28	17,52
Blasdale (2)	50	6,79	17,36
d'Ans (1)	35	7,42	14,81
Nacken (1)	34	8,05	12,10
Blasdale (2)	25	6,69	13,24
Meyerhoffer et Saunders (4)		6,71	13,55
Meyerhoffer et Saunders (4)	0	5,92	9,68
Solutions saturées de SO^4Na^2 et de Glasérite.			
Blasdale (2)	100°	41,70	13,62
D'Ans (1)	90	42,23	13,17
Hamid (5)		41,9	12,88
Blasdale (2)	75	42,06	11,77
Vant'Hoff et Barschall (1)	60	42,38	12,59
Nacken (1)		41,91	12,68
Blasdale (2)	50	45,73	9,40
d'Ans (1)	35	46,33	8,62
Nacken (1)	34	48,86	6,68
Solutions saturées de $SO^4Na^2\ 10H^2O$ et de Glasérite.			
Blasdale (2)	25°	30,97	9,31
Meyerhoffer et Saunders (4)		27,62	9,68
Meyerhoffer et Saunders (4)	0	7,89	9,68
Solution saturée de SO^4K^2 et de $SO^4Na^2\ 10H^2O$.			
Blasdale (2)	0°	6,30	9,00

tableau II, les mesures antérieures dont nous avons eu connaissance; dans tous les cas les concentrations ont été ramenées à 100 g. d'eau.

(1) D'Ans. *Kali*, t. IX, p. 162, 1915.
(2) Blasdale. *J. Industr. and Engin. Chemistry*, t. X, p. 344, 1918.
(3) Van t'Hoff. *Bildung der ozeanischen Salzablagerungen*, p. 219, 1912.
(4) Meyerhoffer et Saunders. *Zeitsch. für phys. Chemie*, t. XXVIII, p. 453, 1899.
(5) Mohammed Abdul Hamid. *J. of the Chemical Society*, t. CXXIX, p. 199, 1926.

CHAPITRE II

LE SYSTÈME TERNAIRE : EAU-NITRATE DE SODIUM — NITRATE DE POTASSIUM

I. — Les équilibres au-dessous de 100°.

Divers auteurs ont fait des mesures de solubilité dans le système ternaire : eau, nitrate de sodium, nitrate de potassium. Les uns ont seulement déterminé, pour diverses températures, la composition de la solution saturée des deux sels. D'autres indiquent, en outre, les compositions de diverses solutions saturées d'un seul sel, ce qui permet de tracer un certain nombre d'isothermes : 20° (Nicol) (1); 24°2 (Kremann et Zitek) (2); 25° (Kenjiro Uyeda (3) W. Reinders) (4); 30° 40° et 91° (Leather et Mukerji) (5).

Lorsque l'on veut dessiner la surface de cristallisation, on éprouve des difficultés qui montrent que certaines mesures sont peu précises, sans qu'il soit possible de reconnaître celles qui doivent être écartées.

On remarque, d'autre part, qu'au-dessus de 91° on connaît seulement la composition de la solution saturée des deux nitrates à 100° d'après Reinders, et que le point représentatif de cette solution occupe une position tout à fait anormale par rapport à l'isotherme de 91°.

On est conduit à se demander si cette solution constante ne serait pas saturée de nitrate de sodium et d'une nouvelle phase solide qui n'apparaîtrait, dans le système, qu'à une température supérieure à 91°. Cette hypothèse était très vraisemblable pour des raisons que l'on verra dans la suite.

Surface de cristallisation. — Nous avons repris l'étude de ce système ternaire, spécialement aux températures de 50°, 75° et 100°. Pour chaque solution saturée, la somme des sels était déterminée par évaporation, puis étuvage à poids constant; le potassium était dosé à l'état de perchlorate. Les compositions étaient calculées pour 100 g. d'eau et pour 100 g. de solution ; elles sont rassemblées dans le tableau III. Les mesures de solubilités étaient accompagnées de mesures de densités ; les résultats figurent dans le même tableau.

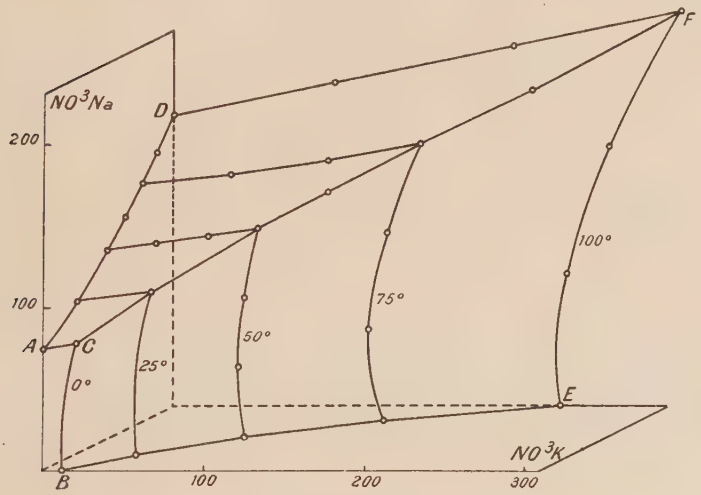

Fig. 4.

La surface de cristallisation est représentée en perspective cavalière (fig. 4). On a tracé les isothermes de 0°, 25°, 50°, 75°, 100° et les courbes de solubilité des deux sels pris isolément (AD pour le nitrate de sodium, BE pour le nitrate de potassium). Les points correspondant à nos expériences ont seuls été figurés.

On voit que la surface de cristallisation ne comprend que deux nappes et que, par suite, il n'intervient, contrairement à ce que nous avions logiquement pensé, que deux phases

Tableau III

Compositions des solutions saturées.

Pour 100 g. d'eau		Pour 100 g. de solution		Densités	Phases solides
NO^3Na	NO^3K	NO^3Na	NO^3K		
		Température 0°.			
73,3	0	42,3	0	1.352	NO^3Na
77,0	20,5	39,0	10,4	1.422	$NO^3Na + NO^3K$
0	13,3	0	11,7	—	NO^3K
		Température 25°.			
92,1	0	47,9	0	1.391	NO^3Na
99,3	46,9	40,3	19,1	1.512	$NO^3Na + NO^3K$
0	38,3	0	27,7	1.189	NO^3K
		Température 50°.			
113,6	0	53,2	0	1.427	NO^3Na
118,8	30,8	47,6	12,3	1.502	NO^3Na
123,6	61,5	43,3	21,6	1.557	NO^3Na
127,0	92,4	39,8	28,9	1.602	$NO^3Na + NO^3K$
85,7	84,7	31,7	31,3	1.529	NO^3K
42,9	80,7	19,1	35,9	1.434	NO^3K
0	85,7	0	46,2	1.332	NO^3K
		Température 62°5.			
129,0	0	56,4	0	—	NO^3Na
143,4	127,1	38,7	34,3	1.648	$NO^3Na + NO^3K$
0	116,5	0	53,8	—	NO^3K
		Température 75°.			
142,1	0	58,7	0	1.469	NO^3Na
149,7	55,5	49,0	18,2	1.568	NO^3Na
158,9	115,5	42,4	30,9	1.644	NO^3Na
169,5	173,0	38,3	39,1	1.700	$NO^3Na + NO^3K$
115,4	153,0	31,3	41,5	1.635	NO^3K
55,5	141,8	18,7	47,7	1.545	NO^3K
0	153,0	0	60,4	1.462	NO^3K

Pour 100 g. d'eau		Pour 100 g. de solution		Densités	Phases solides
NO^3Na	NO^3K	NO^3Na	NO^3K		
		Température 87°5.			
157,8	0	61,2	0	—	NO^3Na
197,7	232,7	37,3	43,9	1.746	$NO^3Na + NO^3K$
0	195,8	0	66,2	—	NO^3K
		Température 100°.			
175,5	0	63,7	0	1.507	NO^3Na
196,4	100,5	49,5	25,3	1.647	NO^3Na
217,6	211,7	41,1	40,0	1.744	NO^3Na
241,5	316,5	36,7	48,1	1.793	$NO^3Na + NO^3K$
157,9	271,3	29,7	51,4	1.744	NO^3K
79,4	244,5	18,7	57,7	1.658	NO^3K
0	244,0	0	70,9	1.569	NO^3K

solides dans tout l'intervalle de température considéré (0° à 100°).

La détermination de Reinders à 100° est certainement erronée; la composition qu'il indique (H^2O 100 NO^3Na 233,6 NO^3K 218,0) ne correspond, ni à la solution saturée des deux phases (H^2O 100, NO^3Na 241,5, NO^3K 316,5) ni à une solution saturée d'une seule phase à 100°.

Accroissements de solubilité. — On voit, sur la figure 4, où les isothermes sont projetées en vraie grandeur, qu'à température constante la solubilité du nitrate de sodium est augmentée par addition de nitrate de potassium et à peu près proportionnellement à la quantité de sel ajoutée.

La solubilité du nitrate de potassium diminue d'abord par addition de nitrate de sodium, passe par un minimum, puis augmente beaucoup lorsque l'on continue à ajouter du nitrate de sodium. Ceci se voyait nettement sur l'isotherme de 91° déterminée par Leather et Mukerji; on voit, sur la figure 4, que le phénomène est d'autant plus net que la tem-

pérature est plus élevée (Pour 100° Reinders avait conclu, à tort, à une diminution de solubilité).

Chaque nitrate étant très soluble et chaque nitrate augmentant la solubilité de l'autre, la solution saturée des deux phases solides est très chargée en sels et sa densité est grande. Cent grammes de solution contiennent 22,6 g. d'eau à 75° et seulement 15,2 g. d'eau à 100° (La densité est de 1 700 à 75° et de 1 793 à 100°). On comprend qu'en exprimant la composition des solutions par rapport à 100 g. d'eau on ne puisse s'attendre à un accord parfait entre des opérateurs différents.

Comparaisons. — A partir des compositions obtenues pour les solutions saturées des deux nitrates aux diverses températures (points de la courbe CF, fig. 4) on peut calculer, par interpolation, les compositions pour des températures quelconques. Dans le tableau IV on a fait figurer les

TABLEAU IV

Compositions pour 100 g. d'eau des solutions saturées des deux nitrates.

Auteurs	Températures	NO^3Na	NO^3K	calculé par interpolation	
				NO^3Na	NO^3K
Reinders	100°	233,6	218,0	241,5	316,5
Leather et Mukerji	91	206,5	251,8	207,3	251,4
M. Abdul Hamid	90	219,0	263,7	204,1	245,3
Frowein et Mühlendal	80	156,6	172,1	178,1	192,9
Frowein et Mühlendal	60	132,3	114,7	142,2	120,4
Reinders	50	134,9	90,2	127,0	92,4
Leather et Mukerji	40	116,2	74,1	115,5	71,4
Frowein et Mühlendal	40	111,4	69,4	»	»
Leather et Mukerji	30	103,3	54,3	104,4	54,3
Reinders	25	100,9	46,1	99,3	46,9
Kremann et Zitek	24°2	101,9	43,7	98,4	45,6
Frowein et Mühlendal	20	93,5	38,0	94,5	40,4
Kremann et Zitek	10	84,8	30,2	85,5	29,3
Reinders	5	82,1	18,1	81,2	24,6
Frowein et Mühlendal	0	77,5	21,0	77,0	20,5

compositions ainsi calculées en regard de celles trouvées directement par divers auteurs. Les divergences les plus considérables se produisent pour 100° et 5° (Reinders) ; 90° (Abdul Hamid) (6) ; 80°, 60° et 40° (Frowein et Mühlendal) (7) ; elles tiennent probablement plus à l'emploi de techniques défectueuses qu'à des erreurs analytiques.

Nature des phases solides. — La surface de cristallisation montre qu'il n'intervient dans le système ternaire, entre 0° et 100°, que deux phases solides. Ces deux phases peuvent être les deux nitrates purs ou deux séries de cristaux mixtes.

On sait qu'il se produit des cristaux mixtes par fusion des deux nitrates. D'après Hissink (8), dont le diagramme a souvent été reproduit, il y a deux séries de cristaux mixtes qui fournissent un eutectique. D'après un travail récent de Briscoe et Madgin (9) il n'y aurait, au contraire, malgré le minimum très accentué du liquidus, qu'une seule série de cristaux mixtes ; les deux nitrates seraient entièrement miscibles à l'état solide.

D'autre part Retgers (10) a étudié des cristaux formés par voie humide à la température ordinaire ; il trouve, par réactions microchimiques, de petites quantités de potassium dans le nitrate de sodium, et de petites quantités de sodium dans le nitrate de potassium ; il pense que ces teneurs sont de l'ordre de 0,5 o/o.

En opérant sur du nitrate de sodium cristallisé en présence de nitrate de potassium, nous n'avons trouvé, après clairçage, que des quantités de potassium bien plus faibles ; il semble qu'elles peuvent provenir d'inclusions.

Il est possible que la miscibilité des deux nitrates à l'état solide, pratiquement nulle à la température ordinaire, augmente à mesure que la température s'élève. Pour le voir nous avons fait diverses expériences à 100°.

a) Soit DFE l'isotherme de 100° (fig. 5 concentrations en g. pour 100 g. d'eau). S'il n'y a pas de cristaux mixtes tout

mélange d'eau et des deux nitrates, dont le point représentatif tombe dans l'angle droit mFn, donnera, lorsque l'équilibre sera atteint, une solution dont la composition est représentée par le point F. S'il y a des cristaux mixtes, seuls

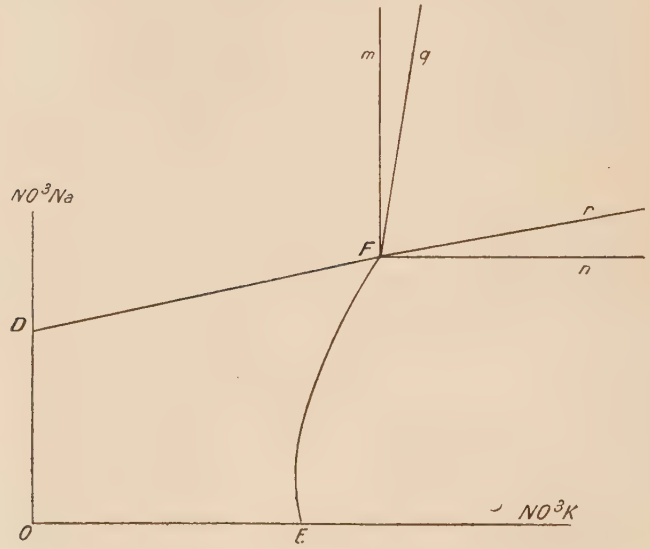

Fig. 5.

les mélanges dont les points représentatifs tombent dans l'angle qFr donneront une solution saturée de composition F. Les droites Fq et Fr donnent les compositions des cristaux mixtes en équilibre avec la solution F.

De nombreux essais ont été faits en s'assurant de la constance de composition de la solution saturée par la constance de densité. En tenant compte des diverses causes qui limitent la précision de la méthode, nous concluons que, s'il se forme des cristaux mixtes, ce sont des cristaux pauvres, renfermant moins de 5 o/o de l'un des sels.

b) Nous avons appliqué la méthode des restes.

L'équilibre étant atteint, on sépare les cristaux de la solu-

tion. On analyse la solution et les cristaux humides. De l'eau contenue dans les cristaux humides on déduit les quantités des deux sels qui se trouvaient dans l'eau-mère, et l'on a, par différence, la composition des cristaux secs.

On a rencontré de sérieuses difficultés en raison de la température élevée, de la richesse des solutions en sels et de la facilité avec laquelle un très faible refroidissement entraîne une cristallisation.

Toute évaporation qui se produit au moment de la séparation des cristaux perturbe les résultats dans un sens tel, que l'on risque de trouver des cristaux mixtes quand il n'y en a pas.

L'évaporation étant d'autant plus inévitable que l'on essaye de mieux débarrasser les cristaux de leur eau-mère ; nous avons préparé les restes par simple égouttage.

Le récipient R (figure 6) est muni à sa partie inférieure d'un petit filtre de toile fine *f* puis d'un petit bouchon de verre *b* ; la fermeture est assurée par une couronne de caoutchouc et le bouchon est attaché à un fil de platine. On charge le récipient R avec un mélange en proportions convenables d'eau et des deux nitrates, puis on le fixe dans le tube T au-dessus du flacon F et on place le tube T dans le thermostat.

On chauffe progressivement et on agite mécaniquement à l'aide de l'agitateur A. Lorsque la dissolution est complète (vers 120°) on laisse refroidir le thermostat jusqu'à 100°. La cristallisation se produit dans la liqueur agitée.

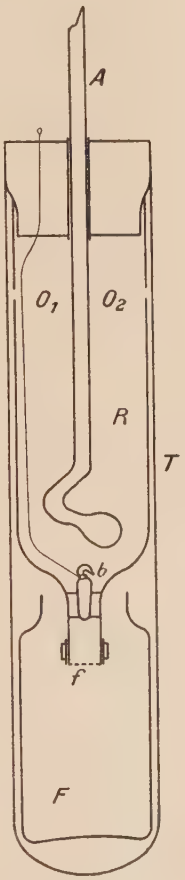

Fig. 6.

La température ayant été maintenue constante (11) pendant plusieurs heures, l'agitation est arrêtée et le bouchon enlevé à l'aide du fil de platine. Grâce aux orifices o_1 et o_2 une même atmosphère chaude et humide règne dans tout le tube T. La solution s'écoule dans le flacon F sans qu'il y ait cristallisation.

On enlève ensuite le récipient R en s'aidant de l'agitateur on bouche rapidement les orifices latéraux et l'orifice inférieur. On bouche également le flacon F avant de le sortir du tube T. On pèse et on analyse.

Dans nos expériences le poids des cristaux égouttés a été d'environ 15 grammes et ils renfermaient à peu près 45 o/o d'eau-mère.

Tableau V

Composition des cristaux humides			Composition de l'eau mère			Composition des cristaux secs
H^2O	NO^3Na	NO^3K	H^2O	NO^3Na	NO^3K	
11,43	76,90	11,67	25,18	49,17	25,65	0,05 o/o de NO^3K
8,13	73,51	18,36	18,33	40,37	41,30	0,11 o/o de NO^3K
11,28	9,48	79,24	23,70	19,39	56,90	0,48 o/o de NO^3Na
7,83	12,55	79,62	18,96	30,32	50,72	0,05 o/o de NO^3Na

Les résultats indiqués dans le tableau V montrent que le nitrate de sodium et le nitrate de potassium, qui se forment dans les solutions mixtes à 100° sont pratiquement purs.

Basses températures. — L'augmentation de solubilité de chaque nitrate par addition de l'autre peut tenir à la formation d'un sel double en solution ; l'hypothèse a été émise par Uyeda. Ce sel double qui n'apparaît pas comme phase solide entre 100° et 0°, n'apparaît-il pas sous forme hydratée vers les basses températures ?

Nous avons fait pour le voir les expériences suivantes :

a) Des solutions renfermant les deux nitrates dans des rapports variables ont été entièrement solidifiées en les refroidissant dans des mélanges d'alcool et de neige carbonique. Le réchauffement lent de ces blocs a montré que la fusion commençait toujours à — 19°1 (Dans les mêmes conditions on a obtenu — 2°9 pour le nitrate de potassium seul et — 17°8 pour le nitrate de sodium seul).

b) Des mélanges d'eau et des deux nitrates en gros excès ont été refroidis lentement depuis la température ordinaire jusqu'aux environs de — 19°. Les courbes de refroidissement n'ont présenté ni paliers ni brisures.

c) En mélangeant de la glace râpée avec du nitrate de potassium (expérience dans un vase Dewar) la température s'abaisse à la température d'eutexie — 2°9 ; en ajoutant du nitrate de sodium par petites portions la température baisse d'abord après chaque addition, puis se fixe à — 18°9.

En partant de glace et de nitrate de sodium la température s'abaisse au voisinage de l'eutectique binaire (— 17°6 au lieu de — 17°8), puis on descend encore, par addition de nitrate de potassium, à — 18°9.

Les phénomènes observés sont ceux qui doivent se produire en l'absence de combinaison ; ils montrent qu'il ne se produit ni sel double à solubilité congruente, ni sel double à solubilité non congruente. A — 19°1 la glace, la solution saturée, le nitrate de sodium et le nitrate de potassium sont en équilibre (Eutectique ternaire).

Refroidissement. Séparation des deux nitrates. — L'étude du diagramme d'équilibre montre que le refroidissement d'une solution saturée des deux nitrates entraîne une cristallisation simultanée des deux sels. Les masses des mélanges obtenus pour des chutes égales de température diminuent rapidement. Une solution : 100 H^2O, 316 NO^3K, 241 NO^3Na, saturée à 100°, donne successivement 215, 123, 73 et 49 de sels lorsqu'on la refroidit de 100° à 75°, de 75° à 50°, de 50° à 25° et de 25° à 0°. Par suite de la grande masse

de sels qui cristallisent, les solutions saturées des deux sels aux températures supérieures à 90°, se transforment par refroidissement à la température ordinaire en blocs qui ne laissent pas écouler de solution.

Les mélanges cristallins qui se forment par refroidissement ont une teneur en potassium qui diminue d'abord lentement, puis rapidement lorsque la température s'abaisse. Par exemple, les quatre mélanges considérés ci-dessus renferment respectivement 66,6, 65,5, 62,2, 54,2 o/o de nitrate de potassium.

En ajoutant de l'eau à une solution chaude saturée des deux nitrates on pourra obtenir, par refroidissement, du nitrate de potassium seul. La quantité minima d'eau à ajouter est grande. Par exemple, à la solution H^2O 100, NO^3K 316, NO^3Na 241, saturée à 100°, il faudra ajouter 143 d'eau pour obtenir 202 de nitrate de potassium en refroidissant à 25°.

Sans étudier les cycles de séparation des deux nitrates considérons le cas où l'on veut traiter un mélange solide renfermant poids égaux des deux nitrates, en travaillant entre 100° et 25°.

L'opération indiquée ci-dessus fera partie du cycle. — L'eau-mère (599) saturée des deux nitrates à 25° est réchauffée à 100° ; on évapore de l'eau (143), on ajoute le mélange solide (405) ; la dissolution étant terminée on sépare le nitrate de sodium solide (202) de la lessive (658) saturée des deux nitrates à 100°. On ajoute de l'eau froide (143), on laisse refroidir à 25°, on sépare le nitrate de potassium (202), on réchauffe l'eau-mère (599) et ainsi de suite.

Il s'agit d'un cycle théorique, puisque l'on suppose une séparation parfaite des liquides et des solides, il est indiqué simplement pour faire saisir la suite des opérations.

II. — Les équilibres au-dessus de 100°.

Le nitrate de potassium présente différentes variétés (12).

En se limitant aux formes stables on doit considérer, outre la forme ordinaire, une forme rhomboédrique stable aux températures élevées. La température de transformation est à 128° environ.

La courbe de solubilité du nitrate de potassium doit donc présenter une brisure en un point T pour la température de 128°. Ce point est d'ailleurs inaccessible en travaillant sous la pression atmosphérique, car la solution saturée de nitrate de potassium bout à 115°2.

Les formes possibles de la surface de cristallisation sont représentées par les trois schémas de la figure 7.

I. — Le prolongement de la courbe CF (solutions saturées de deux phases) passe par le point T. Dans cette hypothèse : Le nitrate de potassium rhomboédrique et le nitrate de sodium, également rhomboédrique, donnent une série continue de cristaux mixtes au-dessus de 128°. Au-dessous de cette température, on a encore des cristaux mixtes se rattachant au nitrate de sodium, mais la composition limite de ces cristaux se rapproche très rapidement du nitrate de sodium pur lorsque la température s'abaisse, puisque, à 100°, nous n'avons pu les différencier des cristaux de nitrate pur.

II. — Le prolongement de la courbe CF coupe, en K, une courbe issue du point T.

Les trois nappes de la surface de cristallisation correspondent à trois corps purs : le nitrate de sodium et les deux formes du nitrate de potassium.

La température de transformation du nitrate de potassium est indépendante de la composition des solutions. Les points T et K et toute la courbe TK correspondent à la même température (128°).

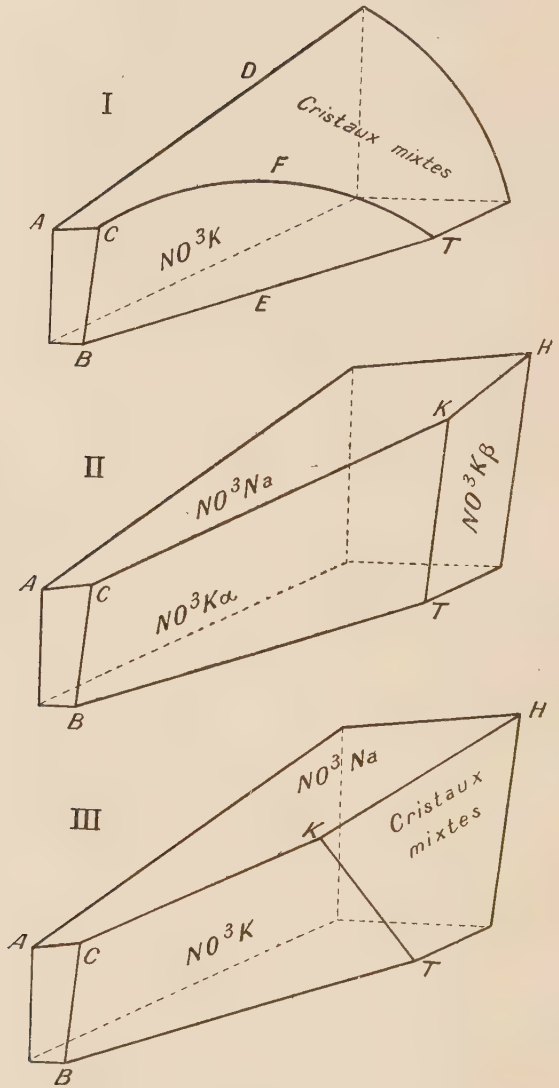
I
D
Cristaux mixtes
F
A
C
NO3K
T
E
B
II
H
K
NO3Na
NO3Kβ
A
C
NO3Kα
T
B
III
H
NO3Na
K
Cristaux mixtes
A
C
NO3K
T
B

Fig. 7.

III. — Dans ce schéma, comme dans le précédent, figurent trois nappes, mais la forme β du nitrate de potassium est remplacée par une série de cristaux mixtes se reliant au nitrate de potassium β, et, par suite, la température en K est inférieure à la température en T.

Contrairement au nitrate de potassium pur, les cristaux mixtes n'ont pas de point de transformation, mais un intervalle de transformation ; par refroidissement leur transformation commence à une température qui dépend de leur composition et elle s'achève à la température du point K.

Choix du diagramme. — A partir des expériences faites depuis 0° jusqu'à 100° on peut calculer le rapport du nitrate de potassium à la somme des sels dans les solutions saturées des deux nitrates. Ce rapport augmente lorsque la température s'élève, mais beaucoup trop lentement pour pouvoir égaler l'unité pour 128°, ce qui devrait avoir lieu dans le cas du schéma I.

La différence entre la densité de la solution saturée des deux nitrates et la densité de la solution saturée ne contenant que du nitrate de potassium diminue lorsque la température s'élève, mais il est invraisemblable qu'elle puisse s'annuler pour 128°.

Température.	0°	25°	50°	62°5	75°	87°5	100°
Rapport . .	0,210	0,321	0,421	0,470	0,505	0,541	0,567
Différence des densités .		0,323	0,270		0,238		0,224

Nous rejeterons donc le schéma I.

Dans le cas des deux autres schémas, on doit observer une discontinuité dans la variation de la densité, lorsque, se déplaçant sur la ligne CH, l'on passe par le point K. Suivant que la température de discontinuité sera égale ou inférieure à 128° la surface de cristallisation sera du type II ou du type III.

Nous avons fait des mesures de densité jusqu'à 130° et

nous croyons qu'elles se rapportaient bien à des solutions saturées de deux phases. La courbe densité-température, résumant le travail, nous a paru présenter une brisure entre 103° et 105°, mais l'angle des deux courbes est assez petit pour que l'on puisse se demander si la brisure n'est pas due à de faibles erreurs expérimentales.

Nous avons alors étudié le refroidissement de divers mélanges, d'eau et des deux sels, qui contenaient des excès notables des deux sels par rapport à la solution saturée des deux nitrates à 100°. Ces mélanges étaient agités mécaniquement pendant tout le refroidissement qui se produisait dans un thermostat réglé à 100°.

Les courbes de refroidissement ont présenté un palier pour la température de 105°. Nous sommes donc dans le cas du schéma III.

A la température de 105° on a en équilibre :

$$\text{Cristaux mixtes} \rightleftarrows NO^3K + NO^3Na.$$

Il importe de remarquer que le dédoublement des cristaux mixtes en sels simples se produit sans que la solution change de composition ni de masse, elle a simplement pour effet de faciliter le dédoublement.

Isotherme de 111°7. — Si le diagramme correspond bien au schéma III, les isothermes de solubilité relatives aux températures comprises entre 105° et 128°, sont analogues à la courbe *acdb* de la figure 8 ; elles sont formées par trois branches, séparées par deux points invariants, à la température considérée.

A partir de 115°2, température d'ébullition de la solution saturée de nitrate de potassium, les isothermes deviennent partiellement inaccessibles sous la pression atmosphérique.

Nous avons fait des expériences à 111°7 et d'abord recherché les deux points invariants à cette température.

L'un deux (point *c*) a été atteint facilement ; il est au contraire difficile de trouver le second (point *d*). Pour l'obtenir

il faut mettre en œuvre au moins deux mélanges de compositions différentes qui fournissent deux solutions de compositions identiques, donc au moins deux mélanges représentés par des points compris dans l'angle *hd*K alors qu'on ne connaît, ni le sommet, ni la direction du côté *dh*.

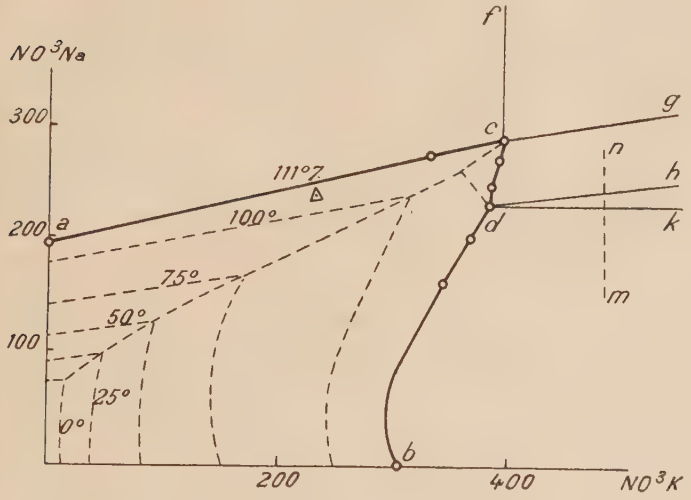

Fig. 8.

Nous avons opéré ainsi : on met en œuvre quelques mélanges dont les points représentatifs sont sur la droite *mn*; l'équilibre étant atteint à 111°7, on mesure les densités des solutions saturées obtenues. On porte les densités en ordonnées et les quantités de nitrate de sodium mises en œuvre (pour 100 d'eau) en abscisses.

Les points obtenus doivent s'aligner sur deux courbes reliées par un petit palier de densité.

Ayant reconnu les deux mélanges qui encadrent le palier, on intercale un mélange et ainsi de suite. On arrive bientôt à un mélange correspondant au palier ; on analyse la solution correspondante.

Les positions des points invariants ayant été déterminées il a été facile de mettre en œuvre quelques mélanges donnant des points convenablement placés sur les trois branches de l'isotherme.

TABLEAU VI

Compositions des solutions saturées.

Pour 100 g. d'eau		Pour 100 g. de solution		Densités	Phases solides
NO^3Na	NO^3K	NO^3Na	NO^3K		
Température $111^0 7$.					
195,0	0	66,1	0	—	NO^3Na
273,8	331,9	38,8	47,0	1,799	NO^3Na
289,6	394,7	36,9	50,3	1.825	NO^3Na + Cristaux mixtes
270,2	391,1	35,5	51,4	1.819	Cristaux mixtes
247,5	384,5	33,8	52,5	1.811	Cristaux mixtes
231,2	383,1	32,4	53,6	1.801	NO^3K + cristaux mixtes
202,2	364,7	30,3	54,7	1.785	NO^3K
162,7	341,4	26,9	56,5	1.756	NO^3K
0	297,2	0	74,8	1.615	NO^3K

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau VI et indiqués sur la figure 8 (sur cette figure on a également dessiné, en traits interrompus, diverses isothermes et représenté par un petit triangle le point de Reinders, à 100^0, dont il a été question au début de cette étude).

Composition des cristaux mixtes. — Les difficultés éprouvées pour reconnaître le point invariant *d* montrent que l'angle *hdk* est petit, par suite les deux phases solides qui interviennent en ce point ont des compositions qui ne sont pas très différentes ; autrement dit, les cristaux mixtes sont pauvres en nitrate de sodium. Les compositions que l'on peut déduire des courbes de densité étant très peu sûres,

nous avons appliqué la méthode des restes en utilisant le dispositif précédemment décrit. Les résultats sont donnés ci-dessous (tableau VII).

Tableau VII

Composition des cristaux humides			Composition de l'eau mère			Composition des cristaux secs
H^2O	NO^3Na	NO^3K	H^2O	NO^3Na	NO^3K	
8,60	27,35	64,05	13,16	35,31	51,53	12,35 o/o de NO^3Na
6,59	23,62	69,79	13,26	35,28	51,46	12,11 o/o de NO^3Na
6,81	25,52	67,67	13,02	36,66	50,32	13,31 o/o de NO^3Na

Pour les deux premières expériences la température était très voisine de $111^0 7$; pour l'une d'elles, une évaporation accidentelle a eu lieu au début, et, de ce fait, les solutions finales avaient des compositions presque identiques, corrélativement les compositions des phases solides devaient être presque identiques. C'est ce que l'on a observé.

Dans la troisième expérience, à une solution plus riche en nitrate de sodium correspond, ce qui est normal, une phase solide plus riche en nitrate de sodium. Toutefois la température était légèrement plus basse que pour les deux premières et il est par suite, difficile d'affirmer que la solution n'était pas saturée de deux phases. Par suite, le pourcentage de 13,3, doit être regardé comme une limite supérieure.

A 112° la miscibilité des deux nitrates à l'état solide est donc très éloignée d'être complète : le nitrate de sodium ne paraît pas dissoudre de nitrate de potassium et le nitrate de potassium ne dissout pas plus de 13 o/o de nitrate de sodium, soit à peu près une molécule de nitrate de sodium pour six molécules de nitrate de potassium.

Diagramme d'ensemble. — La figure 9 a été construite en

portant les températures en ordonnées et en abscisses les rapports du nitrate de potassium à la somme des deux sels.

Les courbes CK, KT et KE_3 représentent les solutions saturées de deux phases solides : nitrate de sodium et nitrate

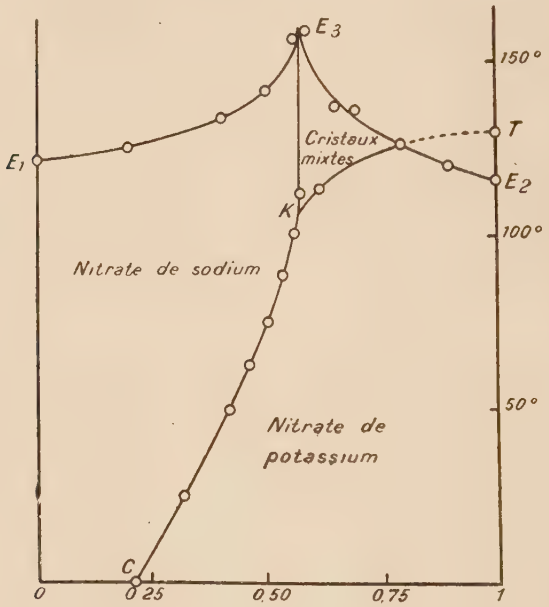

Fig. 9.

de potassium suivant CK ; nitrate de potassium et cristaux mixtes suivant KT ; nitrate de sodium et cristaux mixtes suivant KE_3.

La courbe $E_1 E_3 E_2$ est la courbe d'ébullition sous la pression atmosphérique ; nous l'empruntons à une étude antérieure (13). La ligne KT et la ligne d'ébullition E_2E_3 se coupent en un point qui représente une solution bouillante en équilibre avec des cristaux mixtes et du nitrate de potassium.

La partie du plan située au-dessous de la courbe d'ébulli-

tion est divisée en trois domaines correspondant aux solutions saturées d'une seule phase solide : nitrate de sodium ; nitrate de potassium ; cristaux mixtes.

(1) Nicol. *Philosoph. magaz.*, t. XXXI, p. 380, 1891.
(2) R. Kremann et A. Zitek. *Monatsh. Chem.*, t. XXX, p. 311, 1909, d'après Seidell. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, 2e édition, 1919.
(3) Kenjiro Uyeda. *Mem. College of Science and Engineering. Kyoto*, t. II, p. 245, 1910, d'après Tables annuelles, t. I, p. 392, 1910.
(4) W. Reinders. *Zeitsch. für anorg. Chemie*, t. XCIII, p. 202, 1915.
(5) Leather et Mukerji. *Mem. Dept. Agric. (India)*, 1913, d'après Seidell, p. 545.
(6) Mohammed Abdul Hamid. *Chemical Society*, t. CXXIX, p. 199, 1926.
(7) Frowein et von Mühledahl. *Zeitsch. für angewandte Chemie*, t. XXXIX, p. 1448, 1926.
(8) D. J. Hissink. *Zeitsch. für physikal. Chemie*, t. XXXII, p. 537, 1900.
(9) H. V. A. Briscoe et W. M. Madgin. *Chemical Society*, t. CXXIII, p. 1608 et p. 2914, 1923.
(10) Retgers. *Zeitsch. für physikal. Chemie*, t. IV, p. 618, 1889.
(11) Avec le dispositif employé la température du thermostat étant fixée à 100° la température de la solution était constante mais un peu inférieure à 100°. Pour cette raison les compositions des solutions déterminées par ce procédé n'ont pas été retenues pour le tracé de l'isotherme de 100°.
(12) Voir Fred. Wallerant. *Cristallographie.*
(13) Cornec et Klug. *C. R. Acad. Sciences*, t. CLXXXIV, p. 1448, 1927. *Bull. Soc. Chimique*, t. XLI, p. 1009, 1927.

CHAPITRE III

ÉTUDE SUR LES ÉQUILIBRES ENTRE L'EAU, LES NITRATES ET LES CHLORURES DE SODIUM ET DE POTASSIUM

Entre les quatre sels : NO^3Na, NO^3K, ClNa, ClK on a la relation :

$$NO^3Na + ClK = NO^3K + ClNa$$

le système formé par ces quatre sels et l'eau ne comporte donc que quatre constituants indépendants ; il est quaternaire ou d'ordre quatre.

Considérons un *mélange salin* quelconque, ne contenant pas d'autres sels que ceux considérés plus haut. Prenons une quantité de ce mélange telle qu'elle renferme une molécule-gramme de sels. Si elle renferme x ion-gramme de potassium et y ion-gramme de nitrate elle renferme aussi $(1 - x)$ ion-gramme de sodium et $(1 - y)$ ion-gramme de chlorure.

La composition du mélange en question est définie par x et y qui ne peuvent varier l'un et l'autre que de 0 à 1. En prenant des axes rectangulaires le mélange est représenté par un point d'un carré dont le côté est égal à l'unité.

En ajoutant progressivement de l'eau au mélange solide de composition xy, on arrive à la dissolution complète par addition de z molécules-grammes d'eau. En général il ne subsiste, un moment avant la dissolution complète, que des cristaux d'une seule espèce. S'il s'agit de cristaux de nitrate de sodium, par exemple, on dira que le point xy appartient au domaine du nitrate de sodium.

On voit sur la figure 10, qui se rapporte à la *température de 75°* que la surface du carré est divisée en quatre domaines :

ABCD domaine du nitrate de sodium
EFLCB domaine du nitrate de potassium
GHLF domaine du chlorure de potassium
KDCLH domaine du chlorure de sodium

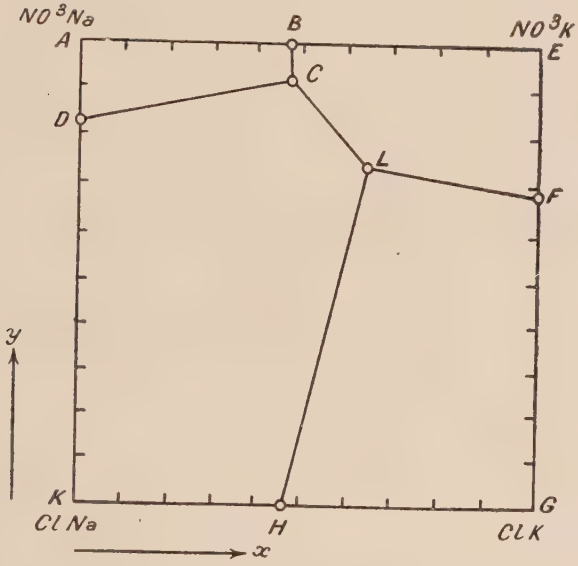

Fig. 10.

Les frontières communes à deux domaines représentent les solutions saturées de deux sels :

NO^3Na et ClNa suivant DC
NO^3Na et NO^3K suivant CB
ClNa et NO^3K suivant CL
NO^3K et ClK suivant LF
ClNa et ClK suivant LH

Le point C représente une solution saturée de trois phases solides : NO^3Na + NO^3K + ClNa. Le point C étant situé

dans le triangle NO^3Na, NO^3K, ClNa la solution C peut être réalisée à l'aide de l'eau et des trois sels qui la saturent. La solution C est dite congruente.

Le point L représente, lui aussi, une solution saturée de trois phases solides : NO^3K, ClNa, ClK. Ce point étant situé en dehors du triangle NO^3K, ClNa, ClK la solution L ne peut être réalisée uniquement à l'aide d'eau et des trois sels qui la saturent. La solution L est dite non congruente.

On remarquera qu'il n'y a pas de contact entre le domaine du nitrate de sodium et le domaine du chlorure de potassium. Le nitrate de sodium et le chlorure de potassium ne peuvent coexister en présence d'une solution.

La figure 10 se rapporte, comme nous l'avons dit, à la température de 75° (données numériques dans le tableau VIII).

Tableau VIII

Température 75°. Compositions en molécules pour le diagramme carré.

Point	x K	1-x Na	y NO^3	1-y Cl	z H^2O	Phases solides
A	0	1	1	0	3,32	NO^3Na
B	0,462	0,538	1	0	1,50	NO^3Na + NO^3K
C	0,465	0,535	0,92	0,08	1,48	NO^3Na + NO^3K + ClNa
D	0	1	0,82	0,18	3,31	NO^3Na + ClNa
E	1	0	1	0	3,67	NO^3K
F	1	0	0,675	0,325	3,41	NO^3K + ClK
G	1	0	0	1	8,33	ClK
H	0,45	0,55	0	1	6,41	ClNa + ClK
K	0	1	0	1	8,53	ClNa
L	0,622	0,378	0,727	0,273	2,34	ClNa + ClK + NO^3K

Le point H est emprunté à Blasdale (*J. Indust. and Engineering Chem.*, t. 10, p. 344, 1918).

On peut de même faire correspondre un diagramme carré à chaque température. Chaque diagramme comprend quatre domaines comme le diagramme de 75°. On peut considérer

ces diagrammes comme dérivant les uns des autres par déformation progressive.

Lorsque la température s'abaisse, le point D s'éloigne du sommet NO^3Na et le point B s'en rapproche ; le point C s'éloigne du côté NO^3Na — NO^3K et se rapproche du côté NO^3Na — ClNa. La solution C reste toujours congruente.

Lorsque la température s'abaisse, le point F se rapproche du sommet ClK et le point H s'en éloigne ; le point L, situé dans le triangle NO^3Na, NO^3K, ClNa, se rapproche de la diagonale ClNa — NO^3K ; franchit cette diagonale et passe dans le triangle ClNa — NO^3K — ClK ; dès lors la solution L devient congruente.

Le diagramme d'équilibre se complique lorsque la température s'abaisse au-dessous de + 0°2. A + 0°2 le domaine du chlorure de sodium dihydraté fait son apparition au point K et s'étend progressivement autour de ce point lorsque la température s'abaisse. Faisons remarquer que c'est au point D que le domaine du chlorure hydraté atteindra le domaine du nitrate de sodium ; à ce moment la température est de — 5°85 (1) et ce n'est qu'à une température plus basse qu'il atteindrait le point C.

Le diagramme d'équilibre se complique également vers les hautes températures. D'après ce que nous avons vu dans le chapitre précédent, dès que la température s'élèvera au-dessus de 105°, un domaine correspondant à des cristaux mixtes fera son apparition au point B dans le système ternaire : eau — nitrate de sodium — nitrate de potassium. On peut penser, à première vue, que le domaine des cristaux mixtes apparaît au point C à une température plus basse.

Mais, comme nous l'avons fait remarquer, la solution ne prend pas part à la réaction :

$$\text{Cristaux mixtes} \rightleftarrows NO^3Na + NO^3K.$$

Les trois phases solides sont en équilibre à 105° et seulement à cette température (pression fixe). Par suite le domaine

des cristaux mixtes apparaît dans le diagramme, non pas en un point, mais suivant la ligne BC.

Rappelons que nous avons déterminé la température de 105° par analyse thermique (palier dans les courbes de refroidissement) et ajoutons que nous avons additionné les divers mélanges mis en œuvre de chlorure de sodium en quantités variables et vérifié que la température de palier n'était pas modifiée.

Lorsque la température continue à s'élever le domaine des cristaux mixtes (quadrilatère curviligne) s'étend surtout aux dépens du domaine du nitrate de potassium.

A la température de 25° les équilibres ont été étudiés d'une manière complète par Uyeda (2) en 1909, puis par Reinders (3) en 1915. En dehors de cette température les mesures sont assez peu nombreuses. Reinders a déterminé les compositions des solutions C et L pour 100°, 50° et 5° ; il représente ses résultats dans le diagramme carré et il étudie la fabrication du nitrate de potassium par conversion.

Récemment Frowein et von Mühledahl (4) ont déterminé les compositions des solutions C et L pour 20°, 40°, 60° et 80° ; leurs résultats, comme ils l'exposent longuement, s'accordent mal avec ceux de Reinders. Le travail de Frowein et von Mühledahl n'est pas exempt de critiques ; il y a lieu de remarquer que les solutions ne sont agitées avec les sels que pendant une heure ; ces auteurs font eux-mêmes remarquer que leurs mesures ont été faites dans des conditions telles qu'elles n'ont pas une rigueur scientifique et ils estiment qu'il serait intéressant de reprendre leur étude.

Nous avons fait porter notre étude expérimentale, non pas sur tout le système quaternaire, mais uniquement sur le domaine du nitrate de sodium qui nous intéressait spécialement.

Ce domaine reste du même type dans tout l'intervalle de température compris entre — 5°85 et 105° — Les détermina-

tions expérimentales ont été faites aux températures suivantes : 0°, 25°, 50°, 62°5, 75°, 87°5, 100° (les solutions étaient agitées avec un excès de solide pendant huit heures).

Le point C est situé, quelle que soit la température, dans le triangle : chlorure de sodium, nitrate de sodium, nitrate de potassium, il en est donc de même de tout le domaine du nitrate de sodium (ABCD). Par suite on peut toujours exprimer la composition d'une solution saturée de nitrate de sodium en fonction d'eau, de nitrate de sodium, de nitrate de potassium et de chlorure de sodium. Dans le tableau IX les compositions ont été exprimées de cette manière et rapportées, soit à 100 g. d'eau, soit à 100 g. de solution. Les densités des solutions sont indiquées dans le même tableau.

TABLEAU IX

Système : H^2O — NO^3 — Cl — Na — K.

Compositions des solutions saturées.

Point	Pour 100 g. d'eau			Pour 100 g. de solution				Poids du litre	Phases solides
	NO^3Na	NO^3K	ClNa	NO^3Na	NO^3K	ClNa	H^2O		
Température 100°.									
B	241,5	316,5	0	36,7	48,1	0	15,2	1.793	NO^3Na + NO^3K
	233,7	325,9	7,0	35,1	48,9	1,05	15,0	1.796	—
	227,3	331,6	14,5	33,8	49,2	2,15	14,8	1.799	—
C	222,6	337,7	19,6	32,7	49,6	2,90	14,7	1.799	NO^3Na + NO^3K + ClNa
	202,5	231,1	17,8	36,6	42,1	3,22	18,1	1.745	NO^3Na + ClNa
	179,4	117,9	16,3	43,4	28,5	3,95	24,2	1.659	—
D	157,6	0	15,2	57,7	0	5,59	36,7	1.499	—
Température : 87°5.									
B	197,7	232,7	0	37.3	43,9	0	18,9	1.746	NO^3Na + NO^3K
C	179,5	241,5	18,0	33,3	44,8	3,35	18,6	1.750	NO^3Na + NO^3K + ClNa

Point	Pour 100 g. d'eau			Pour 100 g. de solution				Poids du litre	Phases solides
	NO^3Na	NO^3K	ClNa	NO^3Na	NO^3K	ClNa	H^2O		
				Température : 75°.					
B	169,5	173,0	0	38,3	39,1	0	22,6	1.700	NO^3Na + NO^3K
	158,8	173,0	5,82	36,3	39,5	1,33	22,9	1 697	—
	149,5	174,6	11,7	34,3	40,1	2,68	23,0	1.694	—
C	145,0	176,0	17.5	33,1	40,0	4,03	22.9	1.695	NO^3Na + NO^3K + ClNa
	137,0	119,7	17,2	36,6	32,1	4,61	26,7	1.644	NO^3Na + ClNa
	124,3	62,1	16,9	41,0	20,5	5,56	33,0	1.565	—
D	117,2	0	17,5	49,9	0	7,47	42,6	1.476	—
				Température : 62°5.					
B	143,4	127,1	0	38,7	34,3	0	27,0	1 648	NO^3Na + NO^3K
C	117,0	126,5	17,9	32,4	35,0	4,97	27.7	1.339	NO^3Na + NO^3K + ClNa
				Température : 50°.					
B	127,0	92,4	0	38,8	28,9	0	31,3	1.602	NO^3Na + NO^3K
	115,8	92,2	6,42	36,7	29,5	2,04	31,8	1 595	—
	109,9	91,6	12,6	33,9	29,6	4,08	32,3	1.590	—
C	96,9	90,3	19.3	31,6	29,5	6,31	32,6	1.585	NO^3Na + NO^3K + ClNa
	91,4	60,8	19.5	33,7	22,4	7,16	36,8	1.538	NO^3Na + ClNa
	88,6	30,2	20,0	37,1	12,7	8,35	41,9	1.480	—
D	85,0	0	20,6	41,3	0	10,0	48,7	1.410	—
				Température : 25°.					
B	99,3	46,9	0	40,3	19,1	0	40,6	1.512	NO^3Na + NO^3K
C	64,3	40,3	23,5	28,2	17,7	10,3	43,8	1.475	NO^3Na + NO^3K + ClNa
D	58,5	0	24,3	32,0	0	13,3	54,7	1.368	NO^3Na + ClNa
				Température : 0°.					
B	77.0	20,5	0	39,0	10,4	0	50,6	1.422	NO^3Na + NO^3K
C	39,6	16,4	28,4	21,5	8,9	15,4	54,2	1.384	NO^3Na + NO^3K + ClNa
D	38,8	0	28,5	23,2	0	17,0	59,8	1.332	NO^3Na + ClNa

Dans tous les cas on dosait la somme des sels par évaporation au bain-marie, puis étuvage à poids constant ; le potassium était dosé à l'état de perchlorate et le chlorure, soit volumétriquement, soit gravimétriquement.

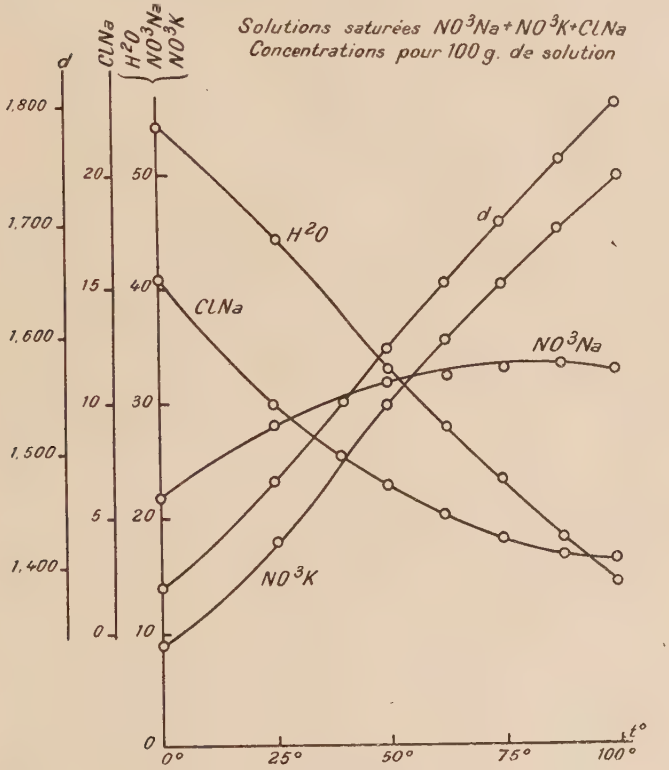

Fig. 11

Solution C. — La figure 11 est relative à la solution saturée des deux nitrates et de chlorure de sodium (solution C). On a porté en abscisses les températures et en ordonnées les pourcentages en eau, nitrate de sodium, nitrate de potassium, chlorure de sodium et densités de la solution C. Les

points expérimentaux déterminent cinq courbes qui donnent, pour une température quelconque, la composition et la densité de la solution saturée des trois sels.

Nous avons pris, sur cette figure, les compositions pour 100°, 80°, 60°, 50°, 40°, 25°, 20°, 5°, 0°, puis nous les avons calculées pour 100 g. d'eau et inscrites dans le tableau X.

TABLEAU X

Solutions saturées de NO^3Na + NO^3K + ClNa

Compositions pour 100 g. d'eau.

t°	Cornec et Krombach			Reinders Frowein et Mühledahl			
	NO^3Na	NO^3K	ClNa	NO^3Na	NO^3K	ClNa	
100°	222,6	337,6	19,6	207,5	194,6	6,5	R.
80	158,1	200,5	17,6	134,7	174,9	19,17	F. M.
60	114,1	119,7	18,3	105,8	111,0	19,56	F. M.
50	96,9	90,3	19,3	110,7	82,2	12,2	R
40	82,7	66,7	20,8	84,3	66,2	19,7	F. M
25	64,3	40,3	23,5	64,0	41,2	23,8	R.
20	58,6	34,0	24,3	65,1	38,0	22,8	F. M.
5	44,4	19,7	27,4	44,3	14,0	29,1	R.
0	39,6	16,4	28,4	46,9	22,6	27,2	F. M

En regard nous avons fait figurer les mesures de Reinders et celles de Frowein et Mühledahl calculées également pour 100 g. d'eau.

Les divergences sont souvent considérables.

Diagramme d'ensemble. — Etudions maintenant le diagramme d'ensemble représenté en perspective par la figure 12.

Une solution est représentée par un point obtenu en portant suivant trois directions rectangulaires les nombres de grammes de nitrate de sodium, de nitrate de potassium et de chlorure de sodium *pour 100 g. d'eau.*

Les trois axes, qui forment dans l'espace un trièdre tri-

rectangle, sont représentés par trois droites issues du point o. L'axe du nitrate de sodium et l'axe du nitrate de potassium forment, sur la figure, un angle droit; on voit que la perspective employée est une projection oblique sur le plan nitrate de sodium — nitrate de potassium.

Les axes sont gradués en grammes pour 100 g. d'eau, les

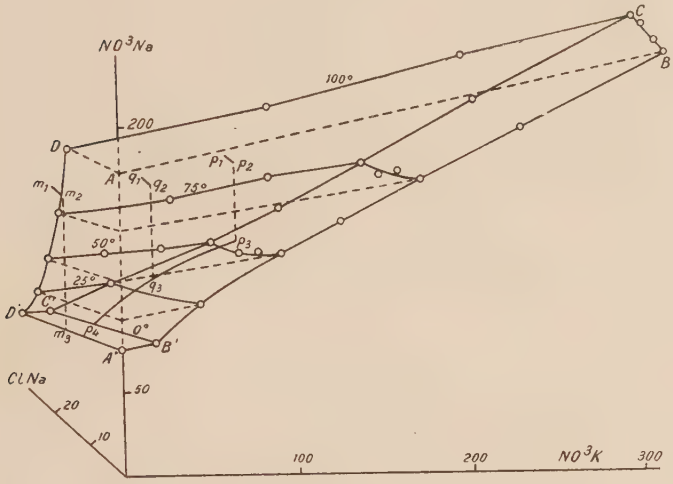

Fig 12.

échelles sont les mêmes pour les deux nitrates; pour le chlorure de sodium l'échelle est plus grande.

Le lieu géométrique des points qui représentent les solutions saturées de nitrate de sodium à la température de 100° est une surface ABCD (les lettres conservent le même sens que précédemment).

Ce domaine du nitrate de sodium se déplace, en se déformant, lorsque la température varie. Lorsque la température s'abaisse depuis 100° jusqu'à 0°, le point A décrit la droite AA' les points B, C, D décrivent les courbes BB', CC', DD'. A 0°, le domaine du nitrate de sodium est A'B'C'D'. Les

positions intermédiaires occupées par le domaine à 75°, 50° et 25° ont été figurées.

La surface DCC'D', décrite par la ligne DC, correspond aux solutions saturées à la fois de nitrate de sodium et de chlorure de sodium. La surface CBB'C', décrite par la ligne BC, représente les solutions saturées à la fois de nitrate de sodium et de nitrate de potassium.

La direction de l'axe du chlorure de sodium, qui peut étonner à première vue, a été choisie de manière à rendre visible les deux surfaces en question.

Les points tels que A et B, A' et B' ont été réunis par des droites ; les courbes réelles s'en éloignent peu (voir le chapitre précédent : système eau-nitrate de sodium-nitrate de potassium). Une remarque analogue s'applique aux lignes telles que AD, A'D' (voir l'étude de Cornec et Chrétien sur le système eau-nitrate de sodium-chlorure de sodium) (5).

Comme exemple d'utilisation du diagramme, étudions les phénomènes qui se produisent pendant le refroidissement des solutions qui, comme les lessives provenant de la lixiviation du caliche, sont saturées de chlorure de sodium et concentrées, mais non saturées, en nitrate de sodium.

I. — Supposons d'abord que la solution ne renferme pas de potassium. Son point représentatif est alors dans le plan nitrate de sodium — chlorure de sodium, autrement dit dans le plan $NO^3K = o$. La solution étant saturée de chlorure et non saturée de nitrate de sodium, son point représentatif est *en avant* de la surface DCC'D' ; en m_1 par exemple.

Par refroidissement il se dépose d'abord du chlorure de sodium seul, le point représentatif de la solution se déplace parallèlement à l'axe du chlorure de sodium. Lorsque le point arrive en m_2 la solution est saturée de nitrate de sodium. Si l'on sépare le chlorure de sodium qui s'est déposé, la solution restante, donne par un refroidissement

ultérieur, une cristallisation de nitrate de sodium seul et elle cesse d'être saturée en chlorure de sodium. Le point représentatif se déplace suivant une parallèle à l'axe du nitrate de sodium, de m_2 vers m_3, où il arrive quand la température est descendue à 0°. Le chemin $m_2\ m_3$ est tracé en pointillé, car il est en arrière de la surface DCC'D' qui correspond à la saturation en chlorure de sodium.

La quantité de nitrate de sodium obtenue pour 100 g. d'eau est mesurée par la longueur $m_2\ m_3$.

II. — Supposons maintenant que la solution renferme du potassium en quantité importante, sans approcher toutefois de la saturation. Considérons, par exemple, une solution renfermant pour 100 g. d'eau, 150 g. de NO^3Na et 100 g. de NO^3K.

La solution étant saturée de ClNa et non saturée de NO^3Na, son point représentatif est en p_1 en avant de la surface DCC'D'. Par refroidissement il se dépose d'abord du chlorure de sodium seul et le point représentatif décrit une droite parallèle à l'axe du chlorure de sodium. Lorsque cette droite (droite $NO^3Na = 150$; $NO^3K = 100$) perce la surface DCC'D', au point p_2, la solution devient saturée en nitrate de sodium. A ce moment la température est de 85° et la solution renferme encore 16,5 g. de ClNa pour 100 g. d'eau.

On sépare la solution du chlorure de sodium déposé et on l'abandonne au refroidissement. Il cristallise du nitrate de sodium seul et la solution cesse d'être saturée en chlorure de sodium : le point représentatif se déplace sur une parallèle à l'axe du NO^3Na, de p_2 vers p_3.

Lorsque le point arrive en p_3 il s'est déposé 46 g. de NO^3Na pour 100 g. d'eau et la solution restante a la composition : $H^2O = 100$; $NO^3Na = 104$; $NO^3K = 100$; ClNa $= 16,5$. A ce moment la température est de 53° et la solution est saturée des deux nitrates et non saturée de chlorure de sodium.

Le refroidissement continuant, il se dépose à la fois du nitrate de sodium et du nitrate de potassium, la solution est non saturée de chlorure de sodium et sa teneur en chlorure de sodium (comptée pour 100 g. d'eau) reste constante. Le point représentatif se déplace suivant la courbe p_3p_4 qui est l'intersection de la surface BCC'B' et du plan ClNa = 16,5. Il arrive, en p_4, à la température de 0°. — De p_3 en p_4 il cristallise 50,5 g. de NO^3Na et 82 g. de NO^3K pour 100 g. d'eau.

Remarque. — Le poids d'un litre de solution p_2 est 1630 g. 1 m³ de solution p_2 donne donc de p_2 à p_3 204 kg. de nitrate de sodium puis de p_3 à p_4 224 kg. de nitrate de sodium et 365 kg. de nitrate de potassium.

III. — Le chemin $q_1\ q_2\ q_3\ p_4$ tracé sur la figure 12, se rapporte à une solution moins riche en potassium.

Les phénomènes sont analogues. La solution dépose d'abord du ClNa que l'on sépare. Lorsque l'on arrive en q_2 la température est de 82°5, la solution devient saturée en NO^3Na et elle a la composition : $H^2O = 100$; $NO^3Na = 136$; $NO^3K = 50$; ClNa = 16,5 (la concentration en ClNa est donc la même que pour la solution précédente). De q_2 à q_3 (82°5 à 30°5) il cristallise 58 g. de NO^3Na. De q_3 à p_4 (30°5 à 0°) il cristallise 23,5 de NO^3Na et 32 de NO^3K.

Remarque. — Le poids d'un litre de solution q_2 est 1555 g. 1 m³ de solution q_2 donne donc de q_2 à q_3 298 kg. de nitrate de sodium, puis 121 kg. de NO^3Na et 160 kg. de nitrate de potassium.

Nous avons expliqué, sur le diagramme en perspective, les phénomènes qui se produisent par refroidissement des solutions. Les calculs ne peuvent évidemment être faits uniquement sur ce diagramme. Il nous reste à indiquer rapidement la manière d'opérer.

En plus de la projection oblique de la figure 12, on trace, une fois pour toutes, les projections orthogonales des mêmes surfaces sur les plans de coordonnées.

Reprenons la solution saturée de ClNa et renfermant, pour 100 g. d'eau, 136 g. de NO^3Na et 50 g. de NO^3K.

Par les procédés ordinaires de la géométrie descriptive, on détermine, point par point, l'intersection de la surface DCC'D par le plan $NO^3K = 50$.

Cette courbe est tracée en trait plein sur la figure 13. A cette courbe on a associé deux courbes en traits interrom-

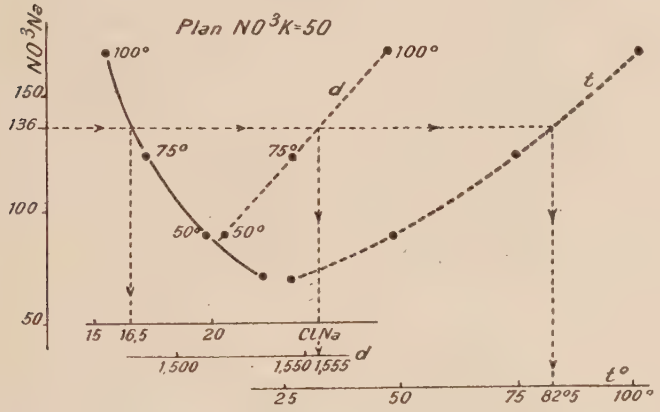

Fig. 13.

pus; l'une donne les densités, l'autre les températures des solutions représentées par des points de la courbe en trait plein (solutions saturées de ClNa et de NO^3Na et contenant 50 g. de NO^3K pour 100 g. d'eau).

La figure montre que la solution qui contient 136 de NO^3Na devient saturée à 82°5; à ce moment sa densité est 1555 et elle contient encore 16,5 de ClNa.

La quantité de ClNa étant ainsi déterminée, on coupe la surface CBB'C' par le plan ClNa = 16,5. L'intersection déterminée, point par point, est figurée en trait plein (fig. 14); une courbe, en trait interrompu, donne la température des solutions, représentées par le trait plein, en fonction de leur teneur en nitrate de potassium. Le diagramme montre que

la solution qui contient 50 de NO^3K devient saturée en NO^3K à 30°5 ; à ce moment elle contient encore 78 gr. de NO^3Na pour 100 gr. d'eau. Par refroidissement à 0° il ne reste plus en solution que 18 de NO^3K et 54,5 de NO^3Na.

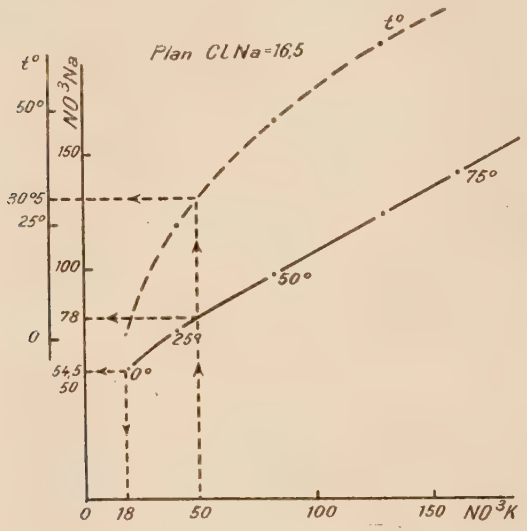

Fig. 14.

Examinons, pour terminer, le refroidissement d'une solution saturée des trois sels (NO^3Na, NO^3K, ClNa).

Lorsque les compositions des solutions sont exprimées *en grammes pour 100 g. d'eau* (valeurs numériques dans le tableau IX) la concentration en nitrate de sodium et la concentration en nitrate de potassium diminuent en même temps que la température, mais la teneur en chlorure de sodium présente, comme on le voit sur la figure 15, un minimum net pour 75°.

Par suite, une solution saturée des trois sels à 75°, ou à une température inférieure, cesse d'être saturée en chlorure quand on la refroidit ; les deux nitrates cristallisent simulta-

nément et la teneur en chlorure de sodium pour 100 g. d'eau reste constante.

Une solution saturée des trois sels à une température supérieure se comporte différemment. Si la température de satu-

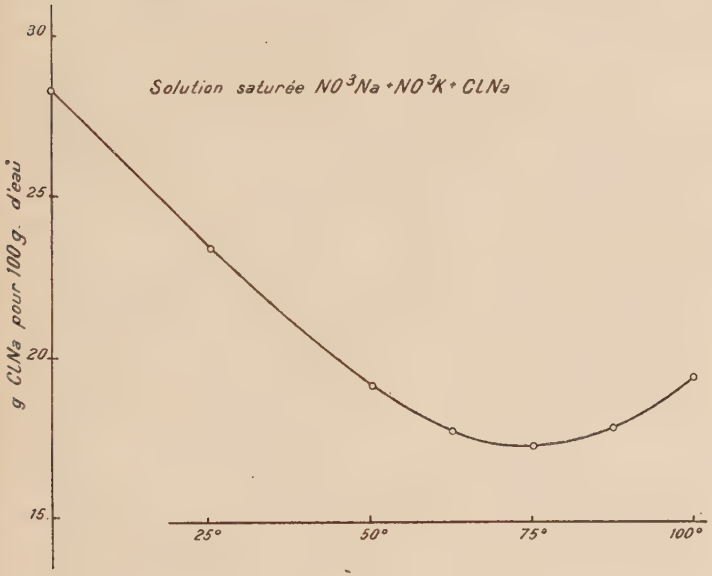

Fig. 15.

ration est 100°, la solution abandonne, simultanément, les trois sels, jusqu'à 75°. Ensuite les deux nitrates cristallisent simultanément et le chlorure de sodium se redissout. Si le refroidissement est très lent et le mélange agité, la redissolution sera complète à partir de 48° ; le refroidissement continuant, les deux nitrates continuent à cristalliser en même temps et la teneur en chlorure (pour 100 d'eau) reste constante et égale à sa valeur primitive.

On remarquera que la quantité de chlorure qui se sépare reste toujours petite à côté des quantités de nitrate. De 100° à 75° il ne se sépare que 2,1 de ClNa contre 77,6 de NO^3Na et 161,6 de NO^3K.

Cycle de séparation. — La séparation des trois sels : NO^3Na, NO^3K, ClNa peut se faire d'une manière cyclique, comme nous allons le montrer, sur un exemple calculé d'après les diagrammes considérés plus haut.

Partons d'une solution saturée à $82^0 5$ de NO^3Na et ClNa et non saturée de NO^3K, ayant la composition pondérale :

H^2O 100, NO^3Na 136, NO^3K 50, ClNa 16,5.

On laisse la solution se refroidir jusqu'à la température où elle devient saturée de NO^3K ($30^0 5$). On sépare le NO^3Na qui a cristallisé (58) de la solution :

H^2O 100, NO^3Na 78, NO^3K 50, ClNa 16,5.

Par refroidissement de $30^0 5$ à la température ambiante, que nous supposerons égale à 20^0, il cristallise un mélange des deux nitrates : NO^3Na 8, NO^3K 14, que l'on sépare de l'eau-mère :

H^2O 100, NO^3Na 70, NO^3K 36, ClNa 16,5.

Le mélange des deux nitrates est lavé, à 20^0, par la quantité d'eau (8,5) strictement nécessaire pour faire passer tout le nitrate de sodium en solution ; on obtient ainsi 10,6 de NO^3K.

L'eau de lavage : H^2O 8,5, NO^3Na 8, NO^3K 3,4, est réunie à l'eau-mère de la cristallisation des deux nitrates. La saumure ainsi obtenue :

H^2O 108,5, NO^3Na 78, NO^3K 39,4, ClNa 16,5

est réchauffée à $82^0 5$; on évapore 8,5 d'eau et l'on ajoute le mélange solide à traiter.

Supposons que le mélange solide des trois sels renferme le nitrate de sodium et le nitrate de potassium dans le rapport pondéral $\frac{58}{10,6}$. On ajoutera la quantité du mélange qui renferme 58 de NO^3Na et 10,6 de NO^3K, elle renferme en même temps un poids P de ClNa.

Lorsque l'équilibre est atteint, on sépare le résidu solide qui est formé par un poids P de ClNa (et éventuellement les substances insolubles dans l'eau) et il reste une solution chaude :

H^2O 100, NO^3Na 136, NO^3K 50, ClNa 16,5

identique à la solution initiale. Le cycle se trouve donc fermé.

Etant donné un mélange caractérisé par le rapport des deux nitrates, on peut fixer arbitrairement les deux températures entre lesquelles se fait le travail et déterminer, à l'aide des diagrammes, la composition de la solution à employer pour la lixiviation et la température où le nitrate de potassium commence à cristalliser.

On remarquera qu'il n'est pas nécessaire que les trois sels que l'on veut obtenir préexistent dans le mélange à traiter ; il suffit qu'ils puissent se former par double décomposition. Ainsi le mélange : NO^3Na 58, NO^3K 10,6, ClNa P, considéré ci-dessus, peut être remplacé par le mélange équivalent : NO^3Na 66,9, ClK 7,8, ClNa P — 7,8.

Remarque sur les modes de représentation. — Dans le cas des systèmes quaternaires formés par l'eau et trois sels ayant un ion commun, par exemple dans le cas du système : eau, nitrate de sodium, chlorure de sodium, sulfate de sodium, tous les problèmes peuvent se traiter sur des diagrammes en poids. Ils peuvent se traiter également sur des diagrammes établis en molécules, mais ceci apporte des complications sans apporter aucun avantage.

Lorsque les sels qui figurent dans le système quaternaire n'ont pas tous un ion commun ils forment deux couples réciproques, par exemple : NO^3Na — ClK et NO^3K — ClNa. Dans ce cas, il est nécessaire pour représenter l'ensemble des équilibres d'employer des diagrammes en molécules. On voit par notre étude qu'il est possible d'employer des dia-

grammes en poids pour traiter certains problèmes relatifs à ces systèmes quaternaires, il en résulte une notable simplification.

(1) Cornec et Chrétien. *Comptes rendus*, t. CLXXXVIII, 1929, p. 628.
(2) Kenjiro Uyeda. Kyoto, 1909. Voir *Zeit. f. anorgan. Chem.*, t. LXXI, 1911. p. 2.
(3) W. Reinders. *Zeit. f. anorg. Chem* , t. XCIII, 1915, p. 202.
(4) F. Frowein et E. von Mühledahl. *Zeit. f. angew. Chemie*, An. 39, p. 1488, p. 1926.
(5) Cornec et Chrétien. *Comptes rendus. Acad. S.*, t. CLXXXVIII, 1929, p. 628.

CHAPITRE IV

ÉQUILIBRES ENTRE L'EAU, LES NITRATES ET LES SULFATES DE SODIUM ET DE POTASSIUM, DE 90° A 50°

Nous avons, au début du chapitre précédent, utilisé le diagramme carré pour l'étude des équilibres entre l'eau, les nitrates et les chlorures de sodium et de potassium.

Cette représentation revient, étant donné la relation :

$$NO^3Na + ClK = NO^3K + ClNa$$

à mettre la composition des solutions saturées sous la forme :

$$xK + (1 - x)Na + yNO^3 + (1 - y)Cl + zH^2O$$

et à les représenter, par rapport à deux axes rectangulaires, par des points de coordonnées x et y. On fait ainsi abstraction de l'eau ; on peut éventuellement en tenir compte et porter z suivant un troisième axe perpendiculaire aux deux premiers.

Dans le cas des équilibres entre l'eau, les nitrates et les sulfates de sodium et de potassium, on a la relation :

$$2NO^3Na + SO^4K^2 = 2NO^3K + SO^4Na^2$$

en doublant les molécules de nitrates, on peut l'écrire :

$$(NO^3Na)^2 + SO^4K^2 = (NO^3K)^2 + SO^4Na^2.$$

La composition d'une solution peut alors se mettre sous la forme :

$$x(NO^3)^2 + (1 - x)SO^4 + yNa^2 + (1 - y)K^2 + zH^2O$$

et la solution être représentée par un point de coordonnées xyz.

Les équilibres à 90°. — Les équilibres entre l'eau, les nitrates et les sulfates de sodium et de potassium ont été récemment étudiés (1926) à la température de 90° par Mohammed Abdul-Hamid (1).

Cet auteur exprime les compositions des solutions constantes en molécules de sels pour 100 molécules de solution. Nous les avons calculées d'après la forme que nous venons d'indiquer ci-dessus. A l'aide des valeurs obtenues, qui sont rassemblées dans le tableau XI, nous avons dessiné, à gauche sur la figure 16, le diagramme carré qui traduit les résultats obtenus par Abdul-Hamid.

TABLEAU XI

Déterminations de M. Abdul Hamid. Température 90°.

Compositions en moléc. pour une moléc. de sel.

	$(NO^3)^2$	SO^4	Na^2	K^2	H^2O	Phases solides
c_2	0,95	0,049	1	—	5,93	NO^3Na + SO^4Na^2
g_2	1	—	0,496	0,503	2,14	NO^3Na + NO^3K
f_2	0,989	0,011	—	1	5,64	NO^3K + SO^4K^2
j_2	—	1	0,430	0,569	27,90	SO^4K^2 + Glasérite
i_2	—	1	0,799	0,200	15,05	SO^4Na^2 + Glasérite
x	0,972	0,027	0,614	0,385	3,29	NO^3Na + SO^4Na^2 + Glasérite
z	0,977	0,022	0,508	0,491	2,13	NO^3Na + NO^3K + Glasérite
j_3	0,969	0,030	0,213	0,786	4,12	NO^3K + SO^4K^2 + Glasérite

Le carré dont les sommets correspondent aux quatre sels simples : NO^3Na, NO^3K, SO^4Na^2, SO^4K^2, est divisé en cinq régions par des lignes en traits pleins. Les régions correspondent respectivement aux quatre sels simples et à la Glasérite (sulfate double de sodium et de potassium). Les lignes en traits pleins représentent les solutions saturées de deux phases solides. Ces lignes se coupent en trois points : x, z et

j_3, qui représentent des solutions saturées de trois phases solides :

NO^3Na, SO^4Na^2 et glasérite en x
NO^3Na, NO^3K et glasérite en z
NO^3K, SO^4K^2 et glasérite en j_3.

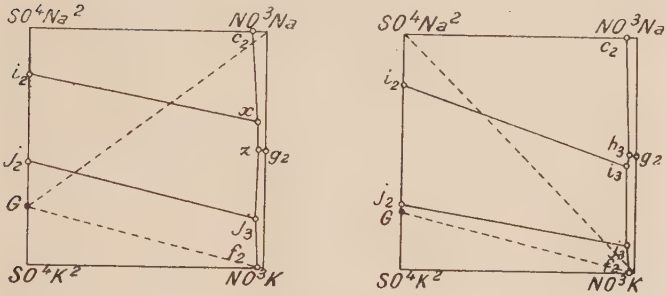

Fig. 16.

Le petit cercle noir situé sur le côté sulfate de sodium-sulfate de potassium représente la composition théorique de la Glasérite : SO^4Na^2, $3SO^4K^2$. La glasérite étant à solubilité non congruente le petit cercle tombe en dehors du domaine de ce sel double.

On remarquera que le point z, représentant la solution saturée de nitrate de sodium, nitrate de potassium et de glasérite, est situé à l'intérieur du triangle dont les sommets correspondent au nitrate de sodium, au nitrate de potassium et à la glasérite. La solution z est donc congruente.

On voit, de la même manière, que la solution x et la solution j_3 sont non congruentes.

Nous avons repris l'étude de Hamid.

Notre travail nous a conduits à un diagramme représenté à droite sur la figure 16 ; on voit immédiatement qu'il est tout à fait différent du diagramme de Hamid.

Le domaine du sulfate de sodium et le domaine du nitrate de potassium viennent en contact suivant la ligne i_3h_3. Ces

deux sels peuvent donc coexister en présence de solutions saturées, contrairement à ce qu'indiquait le diagramme de Hamid.

Le nitrate de sodium et la glasérite, indiqués comme pouvant coexister suivant la ligne xz, ne peuvent subsister en présence d'une solution saturée, puisque les domaines de ces deux sels se trouvent séparés sur notre diagramme.

Comme Hamid, nous avons trouvé trois solutions saturées de trois phases solides, mais, pour deux d'entre elles, nous ne sommes pas d'accord sur la nature des phases solides.

La solution h_3 est saturée de nitrate de sodium, de nitrate de potassium et de sulfate de sodium ; cette solution est congruente, puisque le point h_3 tombe dans le triangle dont les sommets correspondent à ces trois sels. La composition de la solution h_3 n'est pas très éloignée de celle de la solution z de Hamid.

	$(NO^3)^2$	SO^4	Na^2	K^2	H^2O
	—	—	—	—	—
h_3 .	0,981	0,019	0,501	0,499	2,25
z .	0,977	0,022	0,508	0,491	2,13

Le point i_3 tombe à l'extérieur du triangle sulfate de sodium, nitrate de potassium, glasérite ; la solution i_3 saturée de ces trois phases est non congruente.

Nous avons retrouvé la solution non congruente (j_3) indiquée par Hamid, mais nous lui avons trouvé une composition nettement différente :

	$(NO^3)^2$	SO^4	Na^2	K^2	H^2O
	—	—	—	—	—
Hamid .	0,969	0,030	0,213	0,786	4,12
C. et K.	0,977	0,023	0,117	0,883	4,87

Notations. — Dans ce chapitre et le suivant, le nombre de points remarquables que nous avons à considérer sur les diagrammes est supérieur aux nombres des lettres de l'alphabet. Nous avons désigné chaque point par une lettre affectée d'un indice.

Les points a_1, b_1, c_1 ... représentent des solutions, appartenant à des systèmes du second ordre, saturées d'une seule phase solide.

Les points a_2, b_2, c_2 ... représentent des solutions, appartenant à des systèmes du troisième ordre, saturées de deux phases solides. Et ainsi de suite.

Les symboles employés sont indépendants de la température. Par exemple, la solution saturée de NO^3Na, NO^3K et SO^4Na^2 sera toujours représentée par le symbole h_3.

Indications expérimentales. — Il nous reste, pour lever toute incertitude, à indiquer comment ont été atteints les points h_3, i_3, j_3.

A une solution g_2, en équilibre avec un excès des deux nitrates, on ajoute progressivement du sulfate de sodium, la densité s'élève, atteint 1 761, puis reste constante (point h_3).

A une solution c_2 en équilibre avec un excès de sulfate de sodium et de nitrate de sodium, on ajoute progressivement du nitrate de potassium; on voit la densité augmenter régulièrement depuis 1 503 jusqu'à 1.761, puis rester constante (point h_3). L'absence de palier de densité entre c_2 et h_3 montre qu'il n'y a pas de point de trois sels entre c_2 et h_3.

La composition de la solution h_3 étant déterminée par analyse, on met en œuvre un mélange tel que, l'équilibre étant atteint, la solution h_3 se trouve en présence d'un excès des trois phases. En ajoutant progressivement de la glasérite, on observe d'abord que la densité reste à peu près constante (variations de 0,003, solutions troubles). La constance approximative de la densité peut faire penser que la glasérite figure comme phase solide (cas du point x) mais il n'en est point ainsi, car, en continuant les additions de glasérite, on voit la densité diminuer nettement. Par grandes additions de glasérite, on arrive, péniblément, à une densité constante et égale à 1 724.

Les phénomènes qui se produisent sont les suivants : au

début la glasérite que l'on ajoute se décompose en sulfate de sodium et en sulfate de potassium, qui, par double décomposition avec le nitrate de sodium, donne du sulfate de sodium et du nitrate de potassium.

Au total :

$$SO^4Na^2, 3SO^4K^2 + 6NO^3Na \rightarrow 4SO^4Na^2 + 6NO^3K$$

A mesure que l'on ajoute de la glasérite, la phase solide, nitrate de sodium, diminue et il précipite du sulfate de sodium et du nitrate de potassium. La solution est toujours saturée de : nitrate de sodium, sulfate de sodium, nitrate de potassium ; la densité reste constante (1 761). Lorsque le nitrate de sodium a disparu et que l'on continue à ajouter de la glasérite, celle-ci se décompose encore suivant la réaction ci-dessus, mais le nitrate de sodium est emprunté maintenant à la solution dont la composition et la densité varient progressivement. Le point représentatif de la solution se déplace sur la ligne $h_3 i_3$. Il arrive un moment où la glasérite ajoutée cesse de se décomposer ; dès lors, la glasérite subsiste comme phase solide ; la solution est saturée de sulfate de sodium, nitrate de potassium et glasérite ; la densité est 1 724 ; on est au point i_3.

La solution non congruente i_3 a été également obtenue en traitant, par une petite quantité d'eau, un mélange de sulfate de sodium et de nitrate de potassium.

De la même manière, la solution non congruente j_3, saturée de : sulfate de potassium, nitrate de potassium et glasérite, a été obtenue par action de l'eau sur un mélange de glasérite et de nitrate de potassium. On a vérifié que la densité de la solution obtenue n'était pas modifiée par addition des trois phases à saturation.

Les équilibres à 75°. — Nous avons étudié les équilibres à 75° de la même manière qu'à 90°. Nous avons encore obtenu trois solutions saturées de trois phases solides : h_3, i_3, j_3. Le

diagramme de 75° est donc du même type que celui de 90°.

Nous avons déterminé, de plus, des points sur la ligne $i_2 i_3$; les solutions correspondantes étaient saturées de sulfate de sodium anhydre et de glasérite. On a vérifié, pour chacune d'elles, que la densité n'était pas modifiée par addition de ces deux sels.

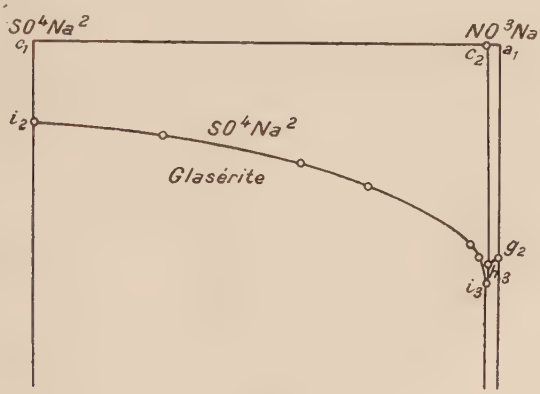

Fig. 17

La figure 17 montre la partie intéressante du diagramme. On voit que la ligne de deux sels $i_2 i_3$ présente une courbure très marquée.

Les compositions des solutions saturées, pour 100 g. d'eau, pour 100 g. de solution et en ions $(NO^3)^2$ - SO^4 — Na^2 — K^2, se trouvent dans le tableau XII ; elles sont précédées des compositions pour 90° et suivies de celles relatives aux températures plus basses.

Les équilibres à 66°5. — On sait, d'après l'étude de Chrétien (2), que dès que la température s'abaisse au-dessous de 74°, il n'existe plus, dans le système ternaire : eau, nitrate de sodium, sulfate de sodium, de solution saturée à la fois de ces deux sels simples (point c_2). La darapskite, sel double de formule NO^3Na, SO^4Na^2, H^2O, fait son apparition et l'on

Tableau XII

Système H^2O — NO^3 — SO^4 — Na — K

Symboles	Compositions pour 100 g de solution					Poids du litre	Compositions pour 100 g. d'eau				Compositions en moléc. pour une moléc. de sel					Phases solides
	NO^3Na	SO^4Na^2	NO^3K	SO^4K^2	H^2O		NO^3Na	SO^4Na^2	NO^3K	SO^4K^2	$(NO^3)^2$	SO^4	Na^2	K^2	H^2O	
								Température 90°.								
c_2	60,6	1,66	—	—	37,7	1.503	160,6	4,40	—	—	0,968	0,032	1	—	5,69	$NO^3Na + SO^4Na^2$
g_2	37,1	—	44,6	—	18,2	1.755	204,1	—	245,3	—	1	—	0,497	0,502	2,31	$NO^3Na + NO^3K$
f_2	—	—	66,0	0,97	33,0	1.530	—	—	200,0	2,95	0,983	0,017	—	1	5,52	$NO^3K + SO^4K^2$
j	—	5,58	—	17,90	76,5	1.171	—	7,30	—	23,4	—	1	0,277	0,723	29,92	SO^4K^2 + Glasérite
i	—	27,2	—	8,43	64,3	1.317	—	42,3	—	13,1	—	1	0,798	0,202	14,9	SO^4Na^2 + Glasérite
h_2	36,3	1,17	44,6	—	17,9	1.761	202,4	6,55	249,0	—	0,981	0,019	0,501	0,499	2,25	$NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2$
i_2	31,5	1,51	46,7	—	20,2	1.724	155,6	7,46	230,7	—	0,975	0,025	0,459	0,541	2,63	$NO^3K + SO^4Na^2$ + Glasérite
f_2	5,64	1,12	62,5	—	30,7	1.560	18,3	3,66	203,4	—	0,977	0,023	0,117	0,883	4,87	$NO^3K + SO^4K^2$ + Glasérite
								Température 75°.								
c_2	57,2	1,86	—	—	40,9	1.478	139,9	4,54	—	—	0,963	0,037	:	—	6,50	$NO^3Na + SO^4Na^2$
f_2	—	—	59,3	1,32	39,4	1.467	—	—	150,6	3,35	0,975	0,025	—	1	7,26	$NO^3K + SO^4K^2$
g_2	38,3	—	39,1	—	22,6	1.699	169,5	—	173,0	—	1	—	0,538	0,462	2,99	$NO^3Na + NO^3K$
i_2	—	27,8	—	7,38	64,8	1.322	—	43,0	—	11,4	—	1	0,82	0,18	15,10	SO^4Na^2 + Glasérite
j_2	—	5,64	—	16.4	77,9	1.167	—	7,25	—	21,1	—	1	0,30	0,70	32,30	SO^4K^2 + Glasérite
h_2	37,7	1,30	38,4	—	22,5	1.705	167,5	5,76	170,5	—	0,978	0,022	0,549	0,451	2,47	$NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2$
i_2	31,8	1,59	41,5	—	25,2	1.667	126,3	6,34	164,8	—	0,972	0,028	0,492	0,508	3,47	$NO^3K + SO^4Na^2$ + Glasérite
f_2	3,74	1,49	57,3	—	37,5	1.496	10,0	3,97	152,9	—	0,967	0,033	0,103	0,897	6,59	$NO^3K + SO^4K^2$ + Glasérite
i_2-i_3	2,91	24,35	10,1	—	62,6	1.313	4,6	38,9	16,1	—	0,281	0,719	0,791	0,209	14,60	SO^4Na^2 + Glasérite
»	13,5	15,5	13,4	—	57,6	1.335	23,4	26,9	23,3	—	0,571	0,428	0,739	0,260	12,55	—
»	23,5	8,27	19,2	—	49,1	1.397	47,8	16,8	39,1	—	0,800	0,200	0,674	0,326	9,37	—
»	31,3	3,07	30,5	—	35,1	1.539	89,2	8,8	87,0		0,926	0,074	0,623	0,377	5,47	—

h_3	38,4	1,24	35,0	—	25,4	1.672	151,1	4,87	137,6	—	0,978	0,021	0,575	0,424	3,46	NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2
h_3-h_3	39,4	1,28	32,5	—	26,8	1.654	147,2	4,76	121,4	—	0,977	0,022	0,599	0,400	3,70	NO^3Na + SO^4Na^2
—	41.8	1,37	28,1	—	28,7	1.626	145,7	4,77	98,0	—	0.975	0,024	0,647	0,352	4,04	NO^3Na + SO^4Na^2
k_3 l_2	47,2	1,62	16,6	—	34,5	1.557	136,8	4,69	48,2	—	0,969	0,031	0,779	0,221	5,16	NO^3Na + Darapskite
—	50,7	1,72	9,8	—	37,8	1.518	134,2	4,54	25,8	—	0,966	0,034	0,865	0,135	5,85	—
l_2*	55,2	1,93	—	—	42,8	1.466	129,0	4,50	—	—	0,960	0,040	1	—	6,96	—
k_2*	53,1	2,40	—	—	44,5	1.449	119,5	5,4	—	—	0,947	0.053	1	—	7,45	SO^4Na^2 + Darapskite
k_2-k_3	49,8	2,02	9,6	—	38,5	1.509	129,4	5,24	25,0	—	0,960	0,040	0,866	0,134	6,02	—
—	47,2	1,74	16,6	—	34,5	1.556	137,0	5,05	48,0	—	0,967	0,033	0,780	0,220	5,13	—

Température 60°.

*	38.4	1,31	32,6	—	27.6	1.647	139	4,75	118	—	0,977	0,023	0,593	0,407	3,87	NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2 — Darapskite

Température 55°.

m_2	36,6	1,96	31,1	—	30.3	1.617	120,7	6,47	102,7	—	0,964	0,036	0,598	0,402	4,40	NO^3K + SO^4Na^2 + Darapskite

Température 50°.

g_2	39,8	—	28,9	—	31,3	1.602	127,0	—	92,4	—	1	—	0,62	0,38	4,61	NO^3Na + NO^3K
f_2	—	—	44,1	2,41	53,5	1.341	—	—	82,5	4,50	0,940	0,059	—	1	12,8	NO^3K + SO^4K^2
j_2	—	5,68	—	13,8	80,5	1.157	—	7,05	—	17,1	—	1	0,336	0,664	37,6	SO^4K^2 + Glasérite
i_2	—	29,4	—	5,85	64,7	1.339	—	45,4	—	9,04	—	1	0,860	0,140	14,96	SO^4Na^2 + Glasérite
k_2	43,9	4,44	—	—	51,6	1.388	85,1	8,60	—	—	0,892	0,105	1	—	9.94	SO^4Na + Darapskite
l_2	51,6	2,14	—	—	46,2	1.440	111,7	4,64	—	—	0,953	0,045	1	—	8,05	NO^3Na + Darapskite
l_3	38,9	1,40	28,6	--	31,1	1.610	125,6	4,53	92,4	—	0,974	0,026	0,628	0,372	4,52	NO^3Na + NO^3K + Darapskite
m_3	35,0	2,40	29,4	—	33,2	1.586	105,4	7,24	88,7	—	0,954	0,046	0,605	0,395	5,00	NO^3K + SO^4Na^2 + Darapskite
i_3	33,1	2,73	29,9	—	34,2	1.572	96,9	7,99	87,4	—	0,947	0,053	0,590	0,410	5,25	NO^3K + SO^4Na^2 + Glasérite
j_3	3,55	2,92	42,6	—	50,9	1.375	7,0	5,74	83,8	—	0,918	0,081	0,164	0,836	11,20	NO^3K + SO^4K^2 + Glasérite

Solutions non analysées

62°	h_3	1.655	NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2
57°5	m_3	1.633	NO^3K + SO^4Na^2 + Darapskite
52°5	m_4	1.601	NO^3K + SO^4Na^2 + Darapskite

L'astérisque indique les compositions interpolées.

a deux solutions, l'une saturée de nitrate de sodium et de darapskite (point l_2), l'autre saturée de sulfate de sodium et de darapskite (point k_2).

Dans les mêmes conditions, c'est-à dire dès que la température s'abaisse au-dessous de 74°, il apparaît, nécessaire-

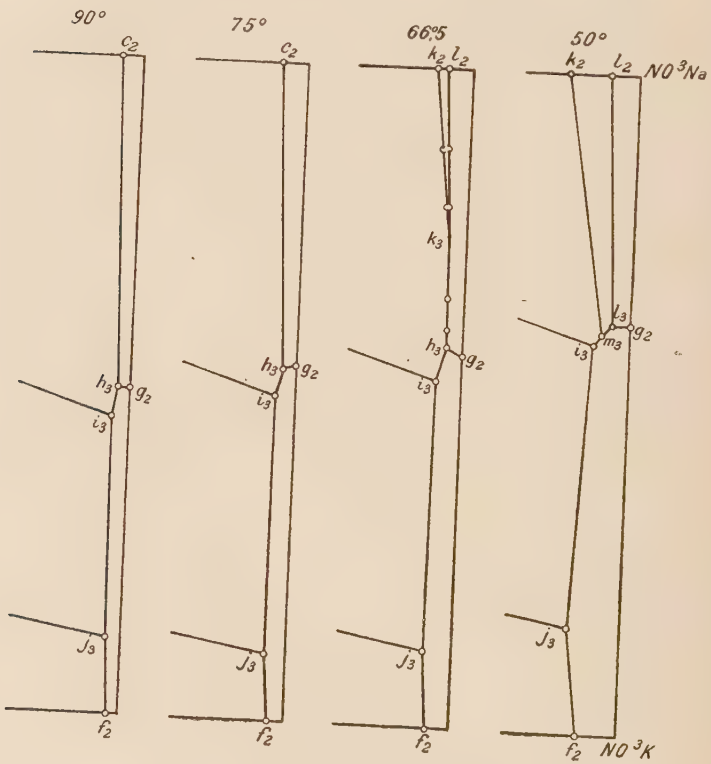

Fig. 18.

ment, dans le système quaternaire, une solution invariante saturée de trois sels : nitrate de sodium, sulfate de sodium, darapskite (point k_3).

L'étude expérimentale a été faite à la température de 66°5.

Sur la figure 18 on a représenté les parties du diagramme

carré voisines du côté nitrate de sodium-nitrate de potassium pour diverses températures. De gauche à droite, on trouve, successivement, les diagrammes relatifs aux températures de : 90°, 75°, 66°5, 50°.

On remarquera sur le diagramme de 66°5 que le domaine triangulaire de la darapskite, dont le côté k_2l_2, relatif au système ternaire : eau, sulfate de sodium, nitrate de sodium, est très petit, s'avance très loin à l'intérieur du carré.

Du point de vue expérimental, nous avons d'abord essayé d'atteindre directement le point k_3, mais nous n'avons pu y parvenir.

Nous avons alors déterminé des points sur les lignes h_3k_3, k_2k_3, l_2k_3. Pour obtenir un point sur h_3k_3, on part d'eau et de nitrate de potassium en quantité convenable, on ajoute du nitrate de sodium de manière qu'il en reste un excès notable comme phase solide, puis on agite avec du sulfate de sodium en excès. On vérifie que la densité de la solution obtenue ne varie, ni par addition de sulfate de sodium, ni par addition de nitrate de sodium. Pour k_3l_2 on opère de la même manière, en ajoutant de la darapskite au lieu de sulfate de sodium. Pour chacun des points sur k_2k_3 on a préparé, après quelques tâtonnements, une solution non saturée, dont la composition était peu éloignée de la composition véritable et l'on a ajouté du sulfate de sodium et de la darapskite en quantités notables ; on s'est assuré de l'invariance de la densité par nouvelle addition de ces phases.

Le point k_3 est déterminé par l'intersection des lignes h_3k_3, k_3k_2, l_2k_3 ; la disposition de ces lignes est telle que la position du point k_3 sur le diagramme carré est assez incertaine. En utilisant diverses autres représentations on retrouve des incertitudes analogues qui empêchent de préciser la composition de la solution correspondante. Nous retiendrons seulement que la concentration du potassium, comptée en nitrate de potassium pour 100 g. d'eau, est comprise entre 60 et 70 g.

Equilibre au point k_3. — La darapskite ne peut exister qu'en présence de solutions renfermant une dose de potassium inférieure, ou au plus égale, à celle qui correspond au point k_3.

Considérons une solution (composition k_3) en équilibre avec des excès de sulfate de sodium, de nitrate de sodium et de darapskite. Ajoutons une petite quantité de nitrate de potassium ; elle se dissout et dès lors la darapskite doit se décomposer.

Il importe de remarquer qu'une quantité déterminée de nitrate de potassium ne provoque pas la décomposition d'une quantité illimitée de darapskite.

En effet, la décomposition de la darapskite (SO^4Na^2, NO^3Na, H^2O) libère de l'eau qui dilue la solution, la concentration en potassium diminue donc. Lorsque la concentration a repris sa valeur primitive, la décomposition de la darapskite s'arrête.

A 66°5 la solution k_3 renferme 65 g. (environ) de nitrate de potassium pour 100 g. d'eau ; l'addition de 65 g. de nitrate de potassium entraînera la décomposition de la quantité de darapskite qui renferme 100 g. d'eau. On trouve ainsi que le nitrate de potassium ajouté décompose sensiblement vingt et une fois son poids de darapskite. A une température plus élevée, un même poids de nitrate de potassium décomposerait une quantité plus grande de darapskite.

(Dans la pratique industrielle il y a lieu d'éviter la formation de la darapskite ; si elle s'est produite il y a lieu de la détruire).

Les équilibres à 50°. — A cette température, comme à 66°5, il intervient six phases solides : nitrate de sodium, nitrate de potassium, sulfate de sodium, sulfate de potassium, glasérite et darapskite. Le diagramme carré est divisé en six domaines ; la partie de ce diagramme voisine du côté nitrate de sodium — nitrate de potassium est représentée sur la figure 18.

Contrairement à ce qui avait lieu à 66°5 la darapskite et le nitrate de potassium peuvent coexister; le nitrate de sodium et le sulfate de sodium ne peuvent coexister.

Les points i_3 et j_3 conservent le même sens que dans tous les diagrammes précédents; ils correspondent toujours à des solutions non congruentes.

Le point l_3 représente une solution congruente saturée de nitrate de sodium, nitrate de potassium et darapskite. Expérimentalement on est parti d'une solution saturée des deux nitrates en équilibre avec un excès de ces deux sels et on a ajouté de la darapskite. On a vérifié la constance de densité par addition des trois phases saturantes.

La composition de la solution l_3 une fois déterminée, on a préparé une solution de cette composition ; on a ajouté un excès de darapskite et un excès de nitrate de potassium. En ajoutant ensuite du sulfate de sodium par petites portions, on a vu la densité diminuer, puis rester constante. A ce moment on avait atteint la solution m_3 saturée de sulfate de sodium, nitrate de potassium et darapskite. Cette solution est non congruente.

La composition de la solution m_3 une fois déterminée, on a préparé une solution de cette composition ; on a ajouté du sulfate de sodium et du nitrate de potassium, puis on a fait des additions de glasérite. La densité a baissé, puis est restée constante. On a ainsi atteint péniblement (il a fallu séparer à deux reprises la solution des sels en excès) la solution i_3.

Comme pour les températures supérieures, la solution j_3 a été obtenue par action d'une petite quantité d'eau sur un mélange de nitrate de potassium et de glasérite.

Remarque sur l'équilibre en m_3. Considérons une solution de composition m_3 en présence de darapskite. Si nous ajoutons du sulfate de potassium, il y a décomposition de darapskite et précipitation de sulfate de sodium et de nitrate de potassium. La masse de la solution augmente à mesure que l'on ajoute du sulfate de potassium, mais sa composi-

tion reste constante tant que la darapskite n'a pas disparu.

Le calcul montre, qu'à 50°, le sulfate de potassium ajouté entraîne la décomposition de 3,6 fois son poids de darapskite.

Les équilibres entre 66°5 et 50°. — A 66°5 il y a contact entre les domaines du sulfate de sodium et du nitrate de sodium suivant une ligne $k_3 h_3$, tandis qu'à 50° il y a contact entre les domaines du nitrate de potassium et de la darapskite, suivant une ligne $m_3\ l_3$.

Lorsque la température s'abaisse, les points de trois sels k_3 et h_3 se rapprochent, viennent se confondre en un point qui représente une solution saturée de quatre phases solides : nitrate de sodium, sulfate de sodium, nitrate de potassium, darapskite ; puis le point de quatre sels donne naissance à deux points de trois sels, m_3 et l_3, qui s'écartent de plus en plus à mesure que la température diminue.

En vue de déterminer la température correspondant au point de quatre sels, on a fait un certain nombre d'expériences.

On a reconnu l'existence d'une solution m_3, c'est-à-dire saturée de sulfate de sodium, nitrate de potassium et darapskite aux températures de 52°5, 55°, 57°5 ; on a déterminé les densités de ces trois solutions et la composition de la solution à 55°.

La figure 19 a été construite en portant en abscisses les températures et en ordonnées les densités des solutions h_3, l_3, m_3. Les points correspondant aux solutions l_3 (50° et 40°) et h_3, qui appartiennent en réalité à deux courbes différentes, s'alignent sur une même droite. Les points m_3 se placent également sur une droite dont l'intersection avec la droite précédente donne très nettement la température et la densité de la solution saturée de quatre sels : Température 60°, densité 1647.

Il figure sur le diagramme un point à 62°. La solution correspondante était saturée de nitrate de sodium, nitrate de

potassium et darapskite, ce qui nous faisait penser que la température du point de quatre sels était supérieure à 62°. Le diagramme montre qu'il n'en est pas ainsi ; la solution dont nous avions mesuré la densité correspondait à un équi-

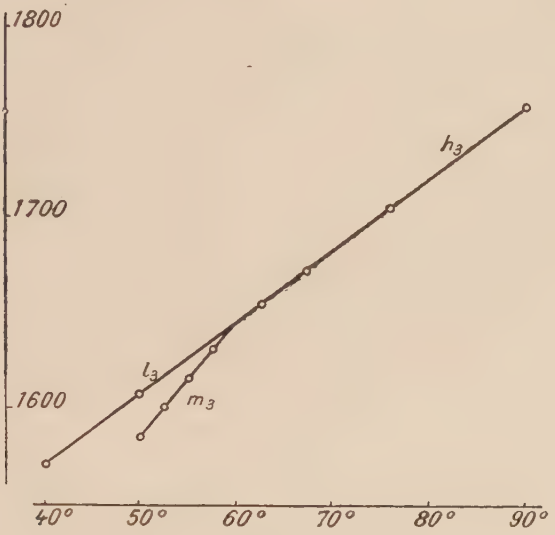

Fig. 19.

libre labile. Nous avons alors préparé, à la même température, une solution saturée de nitrate de sodium, nitrate de potassium et sulfate de sodium (équilibre stable-série h_3) ; la densité était identique à celle de la solution correspondant à l'équilibre labile.

Par le point de rencontre des lignes h_3, l_3, m_3, passe également une ligne k_3 (non figurée). En raison des difficultés rencontrées pour déterminer le point k_3 à 66°5 il ne pouvait être question d'obtenir la densité et la température du point de quatre sels par l'intersection des lignes h_3 et k_3.

Composition de la solution correspondant au point de quatre sels. Pour toutes les températures comprises entre 90°

et 50°, les points h_3, l_3 et m_3 des diagrammes carrés sont toujours situés dans le triangle : nitrate de sodium, nitrate de potassium, sulfate de sodium. On peut donc toujours exprimer les compositions en grammes de ces trois sels par rapport à 100 g. d'eau.

En portant en abscisses les températures et en ordonnées successivement les concentrations en : nitrate de sodium, nitrate de potassium, sulfate de sodium, nous avons tracé trois diagrammes du même genre que celui de la figure 19.

Il est difficile de déduire de ces diagrammes la température et la composition de la solution saturée de quatre sels parce que les lignes h_3, l_3, m_3, s'éloignent notablement de droites et que le nombre des points qui les déterminent est petit. Mais la température ayant été déduite du diagramme des densités, il est facile d'avoir la composition de la solution avec une bonne approximation.

Nous avons ainsi trouvé :

H^2O 100, NO^3Na 139, NO^3K 118, SO^4Na^2 4,75.

On a vu, sur le diagramme des densités, que le prolongement, de la ligne l_3 se confond avec la ligne h_3 et réciproquement, dans tout l'intervalle de densité étudié. Pour les courbes de même notation des diagrammes : températures-compositions, il semble qu'il en est de même, au moins tant que la température ne s'éloigne pas beaucoup de 60°.

Pour les températures voisines de 60°, il existe donc deux solutions ayant des compositions presque identiques, l'une saturée de : nitrate de sodium, nitrate de potassium, sulfate de sodium, l'autre saturée de : nitrate de sodium, nitrate de potassium, darapskite. Au-dessus de 60° la première correspond à un équilibre stable, la seconde à un équilibre labile ; au-dessous de 60° c'est l'inverse.

Remarque sur la température de lixiviation. — Considérons un minerai idéal ne renfermant pas d'autres substances solubles que du nitrate, du sulfate et du sodium. Nous

supposerons, pour simplifier, que la proportion de sulfate est élevée.

En traitant ce mélange par l'eau ou par une eau-mère de la cristallisation du nitrate de sodium, on pourra faire passer en solution tout le nitrate du minerai et laisser un résidu de sulfate. Dans une opération parfaitement conduite la solution obtenue pourra être saturée de nitrate de sodium et de sulfate de sodium. *Ceci à la condition que l'opération (lixiviation) soit faite à une température supérieure à 74°.*

Si l'on travaille au-dessous de 74°, il pourra se former de la darapskite. L'opération devra être conduite de manière qu'il ne reste pas de darapskite dans le résidu de la lixiviation, puisqu'une perte de darapskite représente une perte de nitrate. Une opération parfaitement conduite laissera un résidu de sulfate et fournira une solution saturée de darapskite et de sulfate.

La concentration en nitrate de la solution que l'on peut obtenir par lixiviation parfaite diminue en même temps que la température de lixiviation, mais elle diminue beaucoup plus rapidement lorsque cette température s'abaisse au-dessous de 74°. On peut le voir dans le tableau ci-dessous, où l'on a indiqué la concentration en nitrate pour 100 g. d'eau de 10° en 10° et les différences entre deux concentrations consécutives (Calculé à partir des déterminations de Chrétien).

100°	90°	80°	70°	60°	50°
175,1	160,5	146	128	104,7	85
	14,6	14,5	23,3	19,7	

L'importance de la température de 74° est accrue, comme nous l'ont montré de nombreuses expériences, du fait que la darapskite étant formée sa destruction peut présenter de sérieuses difficultés.

D'autre part, l'abaissement de la température de lixiviation est désirable à mesure que l'on travaille des minerais renfermant une plus forte proportion d'insolubles.

Si nous ajoutons une petite quantité de chlorure de sodium au minerai idéal que nous avons considéré ci-dessus, les phénomènes seront analogues, mais la température de 74° sera remplacée par une température un peu plus faible.

L'addition pourra, évidemment, se faire, soit au minerai, soit à la solution servant au lessivage. On peut admettre, en première approximation, que l'abaissement de la température est de 1° par addition de 3 g. 22 de chlorure de sodium pour 100 g. d'eau. Par addition de 17 g. 7 de chlorure de sodium, on abaisse la température de lixiviation sans formation de darapskite de 74° à 68°5.

A partir de ce moment, les additions de chlorure de sodium sont sans effet, car ce sel subsiste à l'état solide.

Si, au lieu d'ajouter du chlorure de sodium, on ajoute du potassium, soit à l'état de nitrate soit à l'état de sulfate, les phénomènes seront analogues et la température de 74° sera encore remplacée par une température plus basse.

On peut admettre, en première approximation, qu'il y a proportionnalité ; à un abaissement de 1° correspond alors une addition de 8 g. 43 de potassium, compté en nitrate pour 100 g. d'eau.

La température de lixiviation sans formation de darapskite peut être abaissée jusqu'à 60°, mais ce résultat ne peut être obtenu que par l'addition de 118 g. de potassium compté en nitrate pour 100 g. d'eau, ce qui correspond à une solution finale saturée de nitrate de potassium et renfermant 537 g. de ce sel par litre.

Si l'on fait, simultanément, des additions de chlorure de sodium et des additions de sels de potassium (chlorure, nitrate, sulfate) et si ces additions ne sont pas trop grandes, les effets dus à l'addition de chaque sel s'ajouteront.

Si le chlorure de sodium est ajouté en dose massive, les sels de potassium abaisseront la température limite au-

dessous de 68°5 (Il est probable qu'on peut la faire descendre franchement au-dessous de 60°).

Nous avons considéré le cas d'un minerai qui ne renferme, comme matières solubles, que : nitrate, sulfate et sodium. Si le minerai renferme, en plus, du chlorure de sodium et des sels de potassium, rien ne distinguera ces substances de celles que nous avons supposé provenir d'additions. Il en est de même de celles qui peuvent préexister dans la solution employée pour la lixiviation.

Remarque. — Il est possible, en utilisant des phénomènes tout différents, d'abaisser la température de lixiviation en évitant la formation de darapskite. Considérons un cas extrême. Si nous ajoutons, au minerai idéal considéré plus haut, la quantité de nitrate de baryum correspondant au sulfate de sodium qu'il renferme, tout son sulfate se trouvera insolubilisé et il ne pourra se former de darapskite, quelle que soit la température.

Des phénomènes de ce genre, mais plus complexes, dus au calcium et au magnésium, se produisent lorsque l'on traite certains caliches par des liqueurs tièdes, comme dans le procédé Guggenheim.

(1) Mohammed Abdul Hamid. *Chemical society*, t. CXXIX, p. 199, 1926.
(2) Chrétien. *Thèse.* Paris, 1929.

CHAPITRE V

EQUILIBRES ENTRE L'EAU, LES NITRATES, LES CHLORURES ET LES SULFATES DE SODIUM ET DE POTASSIUM A LA TEMPÉRATURE DE 75° C.

L'ordre d'un système où intervient l'eau et des sels est toujours égal au nombre des ions. L'étude des équilibres entre l'eau, les nitrates, les chlorures et les sulfates de sodium et de potassium est l'étude d'un système d'ordre cinq.

Une telle étude étant nécessairement compliquée, nous avons recherché, pour l'aborder, une température où elle ne risquait pas d'être inextricable.

C'est aux températures peu supérieures à la température ordinaire que le travail expérimental est le plus facile, mais on est alors certain de voir intervenir, à la fois, toutes les phases solides rencontrées au cours de nos études antérieures. Il est probable que les phénomènes sont plus simples pour les températures plus basses, car, au-dessous d'une certaine température, le sulfate de sodium ne doit plus figurer sous la forme anhydre et au-dessous d'une autre température la darapskite cesse d'exister. Ces deux températures sont inconnues ; on sait seulement que la première est inférieure à 16° et la seconde inférieure à 7°2. D'autre part, les expériences de longue durée présentent aux basses températures de sérieuses difficultés.

Les phénomènes doivent également se simplifier au-dessus de la température ordinaire. Il suffit de travailler au-dessus de 32°4 pour être certain que le sel de Glauber n'interviendra

pas. Pour être certain de ne pas avoir affaire à la darapskite (sel hydraté) il faudra travailler au-dessus de 74°.

Le travail étant, surtout en raison de la très grande solubilité des nitrates, de plus en plus difficile à mesure que la température est plus élevée, nous avons adopté 75° comme température de travail.

Mode de représentation. — Les compositions des solutions qui renferment du nitrate, du chlorure, du sulfate, du sodium et du potassium peuvent être définies de différentes manières, mais il est toujours nécessaire de faire intervenir quatre variables indépendantes.

La composition d'une solution quelconque peut toujours se mettre sous la forme :

$$x\mathrm{Cl}^2 + y\mathrm{SO}^4 + [1 - (x + y)](\mathrm{NO}^3)^2 + z\mathrm{Na}^2 + (1 - z)\mathrm{K}^2 + v\mathrm{H}^2\mathrm{O}.$$

Il est impossible de représenter la solution par un point de l'espace ordinaire, puisqu'il y a quatre variables : x, y, z, v. Il est nécessaire de faire abstraction de l'une des variables. Nous ferons abstraction de v, c'est-à-dire que nous négligerons l'eau.

Nous ferons alors correspondre à la solution un point de coordonnées x, y et z. Tous les points correspondant à des solutions sont compris dans un prisme triangulaire dont la base est dans le plan des xy.

En prenant les trois axes de manière que ox et oy fassent un angle de 60° et que oz soit perpendiculaire au plan xoy, la base du prisme est un triangle équilatéral et le prisme est droit (1). Le prisme régulier, ainsi obtenu est représenté par la figure 20.

Si une solution ne renferme que du nitrate de potassium, on a $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$. Le point qui correspond à la solution est situé à l'origine des coordonnées. Il importe de remarquer que l'origine représente toutes les solutions, saturées ou non saturées, qui ne renferment pas d'autres sels

que le nitrate de potassium. Elle représente également tous les systèmes hétérogènes (solution + solide) que l'on peut réaliser uniquement avec de l'eau et du nitrate de potassium. Comme cas particulier, elle représente aussi le nitrate de potassium solide.

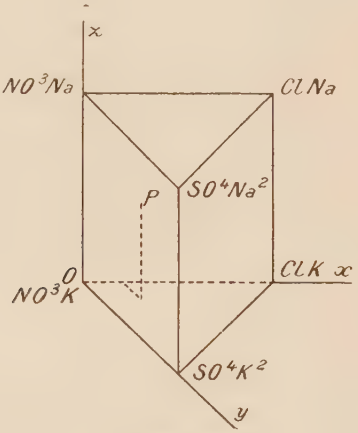

Fig. 20.

On dira que le sommet placé à l'origine est le sommet nitrate de potassium ; plus exactement il représente le système binaire : eau-nitrate de potassium.

De la même manière que le sommet origine correspond au nitrate de potassium, les deux autres sommets de la base inférieure du prisme correspondent au chlorure de potassium et au sulfate de potassium. Les trois autres sommets, situés sur la base supérieure du prisme correspondent aux sels de sodium : nitrate, chlorure et sulfate.

Pour une température déterminée, 75° C. par exemple, le sommet origine représente une infinité de solutions non saturées, une seule solution saturée, une infinité de mélanges hétérogènes et le nitrate de potassium solide. A la même température un point P, situé à l'intérieur du prisme, représente une infinité de solutions non saturées, une seule solu-

tion saturée, une infinité de mélanges hétérogènes et un mélange salin sec.

Les solutions et les mélanges hétérogènes représentés par le point P dérivent simplement les uns des autres, soit par évaporation, soit par dissolution. En ajoutant progressivement de l'eau au mélange salin sec la quantité de solides diminuera progressivement. En général il ne subsistera, un moment avant la dissolution totale, qu'un seul sel. Si ce sel est du nitrate de sodium on dira que le point P appartient au domaine du nitrate de sodium.

Systèmes d'ordres moins élevés compris dans le système d'ordre cinq. — Le système d'ordre cinq est figuré par le prisme ; il comprend : six systèmes binaires correspondant aux six sommets, neuf systèmes ternaires représentés par les neuf arêtes et cinq systèmes quaternaires représentés par les cinq faces du prisme.

Les équilibres relatifs à tous ces systèmes ont leur représentation *sur les faces du prisme.*

La surface du prisme a été ouverte, développée dans un plan et reproduite figure 21 (1 *bis*).

Nous étudierons d'abord les équilibres réprésentés par la figure 21 avant de considérer ceux qui, se produisant dans le système quinaire proprement dit, ne peuvent être représentés qu'à l'intérieur du prisme.

I. — Dans le système quaternaire : eau, nitrate de sodium, chlorure de sodium, sulfate de sodium, il n'intervient pas, à 75°, de phases solides autres que les sels simples (2). Le triangle NO^3Na, ClNa. SO^4Na^2 (triangle du haut) est divisé

(1 *bis*) En découpant la figure 21 et en la pliant le dessin en dedans, on reconstitue la surface du prisme suivant la petite figure de gauche, qui est identique à la figure 20. Si on replie le papier de manière à ce que le dessin soit visible on a un prisme semblable à celui dessiné à droite, qui est l'inverse optique du prisme de gauche.

en trois parties correspondant respectivement aux solutions saturées de ces sels. Suivant a_2a_3 on a des solutions saturées de nitrate de sodium et de chlorure de sodium ; suivant c_2a_3 des solutions saturées de nitrate de sodium et de sulfate de

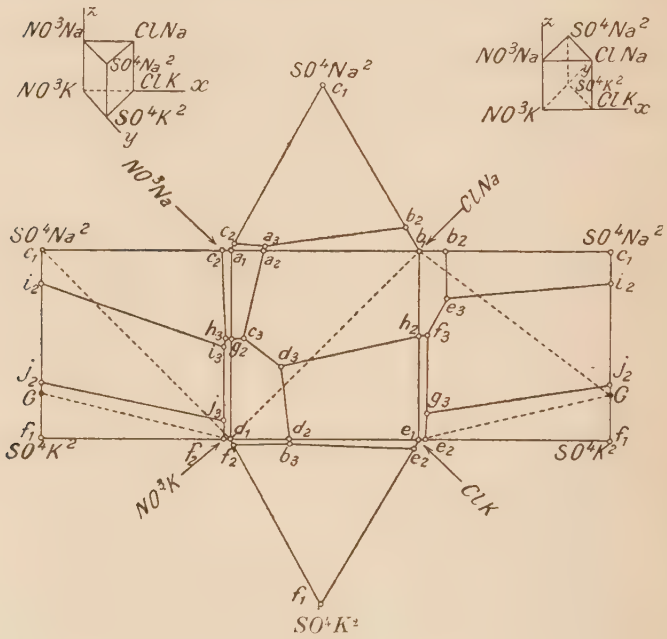

Fig. 21.

sodium ; suivant b_2a_3 des solutions saturées de chlorure de sodium et de sulfate de sodium. Le point a_3 représente la solution saturée à la fois de NO^3Na, ClNa et SO^4Na^2.

II. — Le système eau, nitrate de potassium, chlorure de potassium, sulfate de potassium est tout à fait comparable au précédent Seuls les trois sels simples apparaissent comme phases solides (3). Le triangle correspondant à ce système (triangle du bas) est divisé en trois régions par trois lignes

se coupant au point b, qui représente la solution saturée des trois sels.

III. — Le carré central de la figure 21 est relatif au système quaternaire formé par l'eau et les deux couples de sels réciproques : nitrate de sodium-chlorure de potassium et nitrate de potassium-chlorure de sodium. Ce système a été étudié au chapitre III.

Le carré est divisé en quatre domaines par cinq lignes de deux sels. En c_3 on a une solution congruente saturée de $NO^3Na + NO^3K + ClNa$. En d_3 on a une solution non congruente saturée de $NO^3K + ClNa + ClK$.

VI. — Le carré de gauche de la figure 21 se rapporte au système quaternaire formé par l'eau et les deux couples de sels réciproques : nitrate de sodium sulfate de potassium et nitrate de potassium-sulfate de sodium. Ce système a été étudié au chapitre IV.

Le carré est divisé en cinq domaines relatifs aux quatre sels simples et à la glasérite. Les solutions b_4, i_4, j_4 sont saturées de trois phases solides. Seule la solution b_4 est congruente.

V — Le carré de droite représente les équilibres dans le système quaternaire formé par l'eau et les deux couples réciproques : sulfate de sodium-chlorure de potassium et sulfate de potassium-chlorure de sodium. Ce système a été étudié par Blasdale (4). Les positions des points e_5, f_5, g_5 ont été calculées à partir des mesures de cet auteur. Pour les points sur les côtés nous avons utilisé nos mesures.

En dehors des quatre sels simples il n'intervient pas de phases solides autres que la glasérite.

La solution f_5 est saturée de $ClNa + ClK +$ glasérite ; le point f_5 étant situé dans le triangle : ClNa, ClK, glasérite, la solution f_5 est congruente. Le point G correspond à la composition théorique de la glasérite. La solution e_5 est non congruente puisque le point e_5 est hors du triangle : ClNa,

SO^4Na^2, glasérite. On voit, de la même manière, que la solution g_3 saturée de ClK + SO^4K^2 + glasérite, est non congruente.

Système quinaire. — Dans le système quinaire proprement dit, il intervient nécessairement les sept phases solides : NO^3Na, NO^3K, ClNa, ClK, SO^4Na^2, SO^4K^2, glasérite qui figurent dans les systèmes d'ordre moins élevés que nous venons de passer en revue. Nous n'en avons pas rencontré d'autres au cours de l'étude expérimentale faite à 75°.

Le prisme est donc partagé en sept parties ou sept domaines que nous allons examiner successivement.

Orientons le prisme comme le petit prisme de gauche de la figure 21. Enlevons le domaine du sulfate de sodium, celui de la glasérite et celui du sulfate de potassium. Il nous reste quatre domaines polyédriques (NO^3Na, NO^3K, ClNa, ClK) qui ont chacun une face dans le plan NO^3Na-NO^3K-ClNa-ClK. Ces quatre faces recouvrent entièrement le carré NO^3Na, NO^3K, ClNa, ClK de la manière qui est indiquée sur le carré situé au centre de la figure 21.

Ceci fait, nous éloignons les uns des autres les quatre domaines en les faisant glisser sur le plan NO^3Na, NO^3K, ClNa, ClK.

Les domaines, une fois séparés, ont été représentés en perspective sur la figure 22.

I. — Domaine du nitrate de sodium (en haut et à gauche). Ce domaine est un polyèdre à six faces. Trois des faces, celles qui font partie de la surface du prisme, sont planes ; l'une d'elles ($a_1a_2a_3c_2$) est visible, les deux autres sont cachées ($a_1a_2c_3g_2$ et $a_1c_2h_3g_2$).

Un point, situé à l'intérieur du domaine, représente une solution saturée de nitrate de sodium (nous laissons de côté les solutions non saturées) ; il en est de même si le point tombe sur l'une quelconque des trois faces que nous venons

de considérer. La face visible est notée NO^3Na ; les deux faces cachées ne sont pas notées.

Si le point tombe sur l'une des trois autres faces la solution est saturée de deux sels.

$NO^3Na + SO^4Na^2$ suivant $c_2a_3a_4h_3$
$NO^3Na + ClNa$ suivant $a_2a_3a_4c_3$
$NO^3Na + NO^3K$ suivant $g_2c_3a_4h_3$ (cachée)

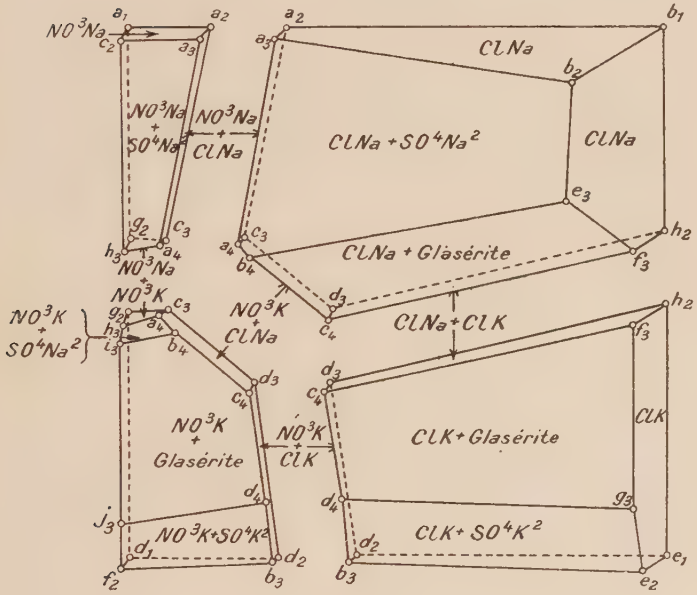

Fig 22.

Les intersections des faces représentent, *lorsqu'elles sont situées à l'intérieur du prisme*, les lieux des points représentatifs des solutions saturées de trois sels. Les faces étant notées, on en déduit immédiatement les phases qui coexistent le long des intersections.

$NO^3Na + ClNa + SO^4Na^2$ suivant a_3a_4
$NO^3Na + NO^3K + ClNa$ suivant c_3a_4
$NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2$ suivant h_3a_4

Le point a_4 représente la solution saturée des quatre phases solides : NO^3Na, NO^3K, ClNa, SO^4Na^2. La solution a_4 est congruente (nous y reviendrons plus loin).

Il est important de remarquer qu'en présence d'une solution et de nitrate de sodium solide, le chlorure de sodium, le sulfate de sodium, le nitrate de potassium peuvent subsister. Au contraire, le chlorure de potassium, le sulfate de potassium et la glasérite ne peuvent pas subsister.

II. — Domaine du chlorure de sodium (en haut et à droite).

Ce polyèdre est à huit faces. Trois faces planes, faisant partie de la surface du prisme, correspondent à la saturation en chlorure de sodium seul ; deux de ces faces sont visibles et notées ClNa ; la troisième ($b_1a_2c_3d_3h_2$) est cachée et non notée.

Les cinq autres faces (deux visibles et trois cachées) correspondent à la saturation de deux phases solides ; elles sont toutes notées.

Le domaine polyédral a 18 arêtes, dont 7, situées à l'intérieur du prisme, sont des lignes de trois sels.

Des douze sommets du polyèdre trois seulement sont à l'intérieur du prisme ; ils représentent trois solutions saturées de quatre phases solides. L'une des solutions a_4 a été vue dans le domaine précédent.

En b_4 on a ClNa + NO^3K + SO^4Na^2 + glasérite
En c_4 on a ClNa + ClK + NO^3K + glasérite

Les solutions b_4 et c_4 sont non congruentes.

La face $a_2a_3a_4c_3$ est la frontière entre le domaine du nitrate de sodium et le domaine du chlorure de sodium. Cette face est vue sur l'un des polyèdres et cachée sur l'autre.

III. — Domaine du chlorure de potassium (fig. 22 en bas et à droite). Ce domaine a sept faces, dont trois correspondent à des solutions saturées uniquement de chlorure de

potassium ; l'une est visible et notée, deux sont cachées et non notées ($e_1e_2b_3d_2$ et $e_1h_2d_3d_2$). Les quatre autres faces correspondent à des solutions saturées de deux sels, elles sont toutes notées.

Des quinzes arêtes, trois, coïncidant avec les arêtes du prisme sont des lignes d'un seul sel ; sept situées sur les faces du prisme, sont des lignes de deux sels ; cinq (d_3c_4, f_3c_4, c_4d_4, b_3d_4, g_3d_4), situées à l'intérieur du prisme, sont des lignes de trois sels.

Des dix sommets, deux seulement sont à l'intérieur du prisme et sont des points de quatre sels. La solution c_4 a été déjà vue dans le domaine du chlorure de sodium. La solution d_4 est saturée de ClK + NO^3K + SO^4K^2 + glasérite ; cette solution, comme la solution c_4, est non congruente.

IV. — Domaine du nitrate de potassium (fig. 22 en bas et à gauche). Ce domaine est le plus compliqué de tous ; il a neuf faces, vingt et une arêtes et quatorze sommets. On trouve, à l'intérieur du prisme, six faces, neuf arêtes et quatre sommets. Ces six faces, qui correspondent à des solutions saturées de deux sels, sont toutes visibles et notées. On remarquera que le domaine du nitrate de potassium est en contact par ces six faces avec les six autres domaines ; le nitrate de potassium peut donc coexister avec l'un quelconque des six autres sels qui interviennent dans le système quinaire.

Les neuf arêtes : c_3a_4, h_3a_4, a_4b_4, i_3b_4, b_4c_4, d_3c_4, c_4d_4, j_3d_4, b_3d_4 sont des lignes de trois sels et l'on voit aisément sur la figure les phases qui coexistent le long d'une ligne. Par exemple b_4c_4 étant l'intersection des faces notées, NO^3K + glasérite et NO^3K + ClNa, les phases solides, qui coexistent le long de cette ligne, sont NO^3K + ClNa + glasérite.

Les quatre sommets situés à l'intérieur du prisme $a_4b_4c_4$ et d_4 représentent quatre solutions saturées de quatre sels. Il importe de remarquer que nous avons déjà rencontré ces qua-

tre points de quatre sels ; qu'il n'y en a pas d'autres dans le système quinaire et que, pour tous, le nitrate de potassium est l'une des phases saturantes.

Il nous reste à examiner les domaines du sulfate de sodium, de la glasérite et du sulfate de potassium.

Le prisme étant dans la position de la figure 20, nous le tournons de 180° autour de son axe ternaire pour avoir, en avant, la face NO^3Na, NO^3K, ClNa, ClK et en arrière l'arête SO^4Na^2-SO^4K^2. Nous enlevons les quatre domaines précédemment étudiés et nous séparons les trois domaines restants par translation, parallèlement à la droite sulfate de sodium-sulfate de potassium. Les trois domaines ainsi separés ont été représentés en perspective (fig. 23).

V. — Le domaine du sulfate de sodium (en haut de la figure 23) a sept faces, quinze arêtes et dix sommets. Les deux faces non notées : $c_1b_2e_3i_2$ et $c_1c_2h_3i_3i_2$, correspondent à la saturation en sulfate de sodium seul. A l'intérieur du prisme on a quatre faces (saturation en deux sels), cinq arêtes (lignes de trois sels), deux sommets (points de quatre sels).

VI. — Le domaine de la glasérite (au centre de la figure 23) a, comme le domaine précédent, sept faces, quinze arêtes et dix sommets ; mais, contrairement au domaine précédent, il y a, à l'intérieur du prisme, cinq faces (saturation en deux sels), sept arêtes (lignes de trois sels) et trois sommets (points de quatre sels).

Les faces : $i_2e_3f_3g_3j_2$ et $i_2i_3j_3j_2$, qui ne sont pas notées, correspondent à la saturation en glasérite seule.

VII. — Le domaine du sulfate de potassium (bas de la figure 23) est le plus simple de tous ; il n'a que six faces, douze arêtes et huit sommets. On trouve, à l'intérieur du prisme, trois faces, trois arêtes et un sommet.

Les trois faces non notées ($j_2g_3e_2f_1$; $j_2j_3f_2f_1$; $f_1f_2b_3e_2f_1$) correspondent à la saturation en sulfate de potassium seul.

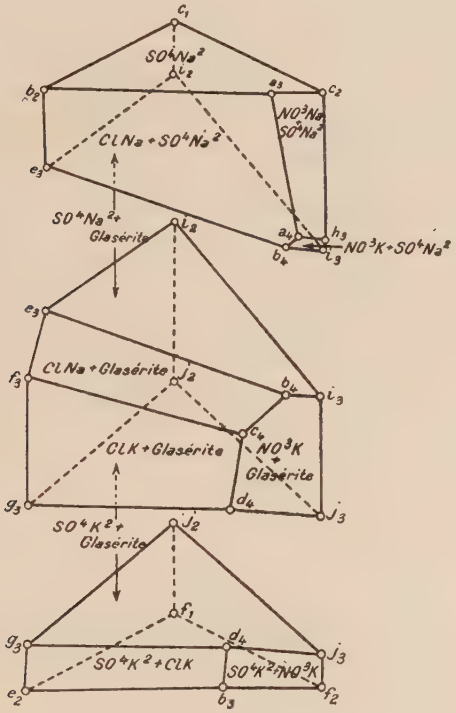

Fig. 23.

A l'aide des sept domaines que nous avons examinés on peut reconstituer le prisme. Les faces correspondant à la saturation de deux sels sont communes à deux domaines. Les lignes de trois sels sont communes à trois domaines. Les points de quatre sels sont communs à quatre domaines.

Au total, on a, à l'intérieur du prisme, c'est-à-dire dans le système quinaire proprement dit, quinze faces de deux sels, treize lignes de trois sels et quatre points de quatre sels.

Le tableau ci-dessous indique les différentes phases qui peuvent coexister sur les faces, suivant les lignes et aux points.

Faces	Lignes	
NO^3Na — ClNa	NO^3Na — ClNa	— SO^4Na^2
NO^3Na — SO^4Na^2	NO^3Na — ClNa	— NO^3K
NO^3Na — NO^3K	NO^3Na — SO^4Na^2	— NO^3K
ClNa — SO^4Na^2	ClNa — SO^4Na^2	— NO^3K
ClNa — NO^3K	ClNa — SO^4Na^2	— glasérite
ClNa — ClK	ClNa — NO^3K	— ClK
ClNa — glasérite	ClNa — NO^3K	— glasérite
SO^4Na^2 — NO^3K	ClNa — ClK	— glasérite
SO^4Na^2 — glasérite	SO^4Na^2 — NO^3K	— glasérite
NO^3K — SO^4K^2	NO^3K — ClK	— SO^4K^2
NO^3K — glasérite	NO^3K — SO^4K^2	— glasérite
ClK — SO^4K^2	NO^3K — ClK	— glasérite
ClK — glasérite	ClK — SO^4K^2	— glasérite
SO^4K^2 — glasérite		
NO^3K — ClK		

Points

NO^3Na	— NO^3K	— ClNa	— SO^4Na^2	Congruent
NO^3K	— ClNa	— SO^4Na^2	— glasérite	Non congruent
NO^3K	— ClNa	— ClK	— glasérite	Non congruent
NO^3K	— ClK	— SO^4K^2	— glasérite	Non congruent

Congruence et non-congruence. — Fig. 24. — Le prisme a été divisé en quatre pyramides et, pour plus de clarté, on les a séparées par translation suivant l'axe de symétrie du prisme. Les sommets de la pyramide I représentent les quatre sels qui saturent la solution a_4 ; les sommets des pyramides II, III et IV correspondent respectivement aux sels qui saturent les solutions b_4, c_4 et d_4.

La solution a_4 est congruente, car le point a_4 tombe dans la pyramide I.

Les trois autres solutions $b_4 c_4 d_4$ sont non congruentes car : le point b_4 tombe dans la pyramide I et non dans la

pyramide II ; c_4 tombe dans I et non dans III, d_4 tombe dans III et non dans IV.

Dans les tableaux donnant les compositions pour 100 g. d'eau et pour 100 g. de solution on trouvera les compositions de a_4, b_4 et c_4 exprimées à l'aide de l'eau et des quatre sels correspondant à la pyramide I.

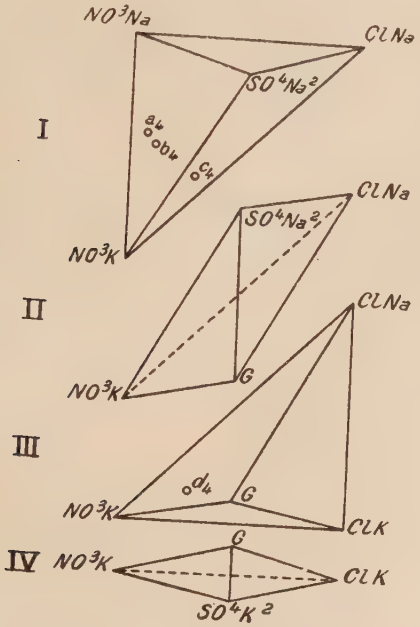

Fig. 24.

Autres modes de représentation. — Quand on ne considère qu'un domaine du système quinaire, il peut être intéressant d'exprimer les concentrations en molécules et de les rapporter, soit à une masse fixe d'eau, soit à une masse fixe de solution.

Il est parfois possible d'utiliser les concentrations en poids. Par exemple, le domaine du nitrate de sodium est contenu tout entier dans la pyramide I de la figure 24; par

suite, la composition d'une solution saturée de nitrate de sodium peut toujours s'exprimer à l'aide d'eau et des quatre sels : NO^3Na, ClNa, SO^4Na^2 et NO^3K.

Pour obtenir la figure 25, on a porté, suivant trois axes

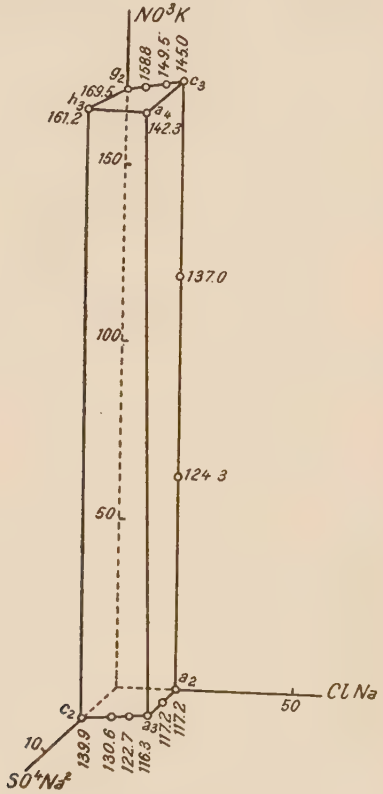

Fig. 25.

rectangulaires, les concentrations en grammes de NO^3K, ClNa et SO^4Na^2 pour 100 g. d'eau, et à côté des points représentatifs on a inscrit la concentration en NO^3Na. Ce diagramme permet, mieux que les précédents, de se rendre compte des variations de solubilité (Les échelles du NO^3K

et du ClNa sont égales, celles de SO^4Na^2 est plus grande).

Le domaine du nitrate de potassium est contenu tout entier dans une pyramide dont les sommets représentent : NO^3K, ClK, SO^4K^2 et NO^3Na. Ce domaine peut donc être représenté d'une manière analogue à celle employée pour le domaine du nitrate de sodium.

Il n'en est pas de même pour les cinq autres domaines, car il est impossible d'exprimer les compositions de toutes les solutions relatives à l'un quelconque de ces domaines en fonction de l'eau et d'un même groupe de quatre sels.

Tables numériques. — Le tableau XIII donne les compositions en molécules des trente solutions invariantes dans les conditions expérimentales choisies (Température 75°), Les compositions de $h_2e_3f_3g_3$ sont calculées d'après les données de Blasdale (4).

Les tableaux XIV et XV donnent les compositions pour 100 g. de solution et pour 100 g. d'eau. On se reportera au tableau XII pour les compositions des solutions $c_2f_2g_2i_2j_2h_3i_3j_3$.

Certaines compositions des tableaux XIV et XV figurent déjà dans les tableaux antérieurs ; elles ont été reproduites pour éviter toute ambiguïté résultant des symboles employés.

(1) Le prisme droit à base de triangle équilatéral a été indiqué par Janecke dans une étude sur la représentation des recherches de Van't Hoff sur les dépôts salins océaniques. *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. LIII, p. 319, 1907.

(2) Chrétien. *Thèse.* Paris, 1929.

(3) Cornec et Hering. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 369, 1926.

(4) Blasdale. *J. of Ind and. Eng. Chem.*, t. X, p. 346, 1918.

Tableau XIII

Compositions en molécules. Température 75°.

Point	$(NO^3)^2$	Cl^2	SO^4	Na^2	K^2	H^2O	Poids du litre	Phases solides
a_1	1	—	—	1	—	6,65	1.469	NO^3Na
b_1	—	1	—	1	—	17,06	1.176	ClNa
c_1	—	—	1	1	—	18,14	1.270	SO^4Na^2
d_1	1	—	—	—	1	7,33	1.462	NO^3K
e_1	—	1	—	—	1	16,66	1.202	ClK
f_1	—	—	1	—	1	46,93	1.116	SO^4K^2
a_2	0,821	0,179	—	1	—	6,62	1.456	NO^3Na + ClNa
b_2	—	0,871	0,129	1	—	15,86	—	ClNa + SO^4Na^2
c_2	0,963	—	0,037	1	—	6,50	1.478	NO^3Na + SO^4Na^2
d_2	0,675	0,325	—	—	1	6,82	1 457	NO^3K + ClK
e_2	—	0,964	0,036	—	1	16,87	1.211	SO^4K^2 + ClK
f_2	0,975	—	0,025	—	1	7,26	1.467	NO^3K + SO^4K^2
g_2	1	—	—	0,538	0,462	2,99	1.699	NO^3Na + NO^3K
h_2	—	1	—	0,55	0,45	12,82	—	ClNa + ClK
i_2	—	—	1	0,82	0,18	15,10	1.322	SO^4Na^2 + Glasérite
j_2	—	—	1	0,30	0,70	32,30	1.167	SO^4K^2 + Glasérite
a_3	0,80	0,17	0,030	1	—	6,50	1.466	NO^3Na + SO^4Na^2 + ClNa
b_3	0,666	0,321	0,012	—	1	6,78	1.461	NO^3K + SO^4K^2 + ClK
c_3	0,920	0,080	—	0,535	0,465	2,97	1.695	NO^3Na + NO^3K + ClNa
d_3	0,727	0,273	—	0,378	0,622	4,67	1.561	NO^3K + ClNa + ClK
e_3	—	0,85	0,15	0,74	0,26	13,56	—	ClNa + SO^4Na^2 + Glasérite
f_3	—	0,95	0,05	0,55	0,45	12,68	—	ClNa + ClK + Glasérite
g_3	—	0,95	0,05	0,14	0,86	15,84	—	ClK + SO^4K^2 + Glaserite
h_3	0,978	—	0,022	0,549	0,451	2,97	1.705	NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2
i_3	0,972	—	0,028	0,492	0,508	3,47	1.667	NO^3K + SO^4Na^2 + Glasérite
j_3	0,967	—	0,033	0,103	0,897	6,59	1.496	NO^3K + SO^4K^2 + Glasérite
a_4	0,903	0,078	0,018	0,537	0,462	2,93	1.703	NO^3Na + NO^3K + ClNa + SO^4Na^2
b_4	0,86	0,11	0,024	0,504	0,496	3,39	1.660	NO^3K + ClNa + SO^4Na^2 + Glasérite
c_4	0,714	0,27	0,017	0,371	0,63	4,62	1.567	NO^3K + ClNa + ClK + Glasérite
d_4	0,67	0,31	0,017	0,133	0,867	6,19	1.485	NO^3K + ClK + SO^4K^2 + Glasérite

Tableau XIV

Compositions pour 100 g. de solution. Température 75° C.

Point	NO^3Na	ClNa	SO^4Na^2	NO^3K	ClK	SO^4K^2	H^2O	Poids du litre	Phases solides
a_1	58,7	—	—	—	—	—	41,3	1.469	NO^3Na
b_1	—	27,5	—	—	—	—	72,5	1.176	ClNa
c_1	—	—	30,3	—	—	—	69,7	1.270	SO^4Na^2
d_1	—	—	—	60,5	—	—	39,5	1.462	NO^3K
e_1	—	—	—	—	33,2	—	66,8	1 202	ClK
f_1	—	—	—	—	—	17,1	82,9	1.116	SO^4K^2
a_2	49,9	7,47	—	—	—	—	42,6	1.456	NO^3Na + ClNa
b_2	—	25,1	4,51	—	—	—	70,4	—	ClNa + SO^4Na^2
d_2	—	—	—	44,3	15,8	—	39,9	1.457	NO^3K + ClK
e_2	—	—	—	—	32,3	1,42	66,2	1.211	ClK + SO^4K^2
h_2	—	17,8	—	—	18,5	—	63,7	—	ClNa + ClK
a_3	49,0	7,18	1,52	—	—	—	42,1	1.466	NO^3Na + ClNa + SO^4Na^2
b_3	—	—	—	43,9	15,6	0,71	39,8	1.461	NO^3K + ClK + SO^4K^2
c_3	33,1	4,03	—	40,0	—	—	23,0	1.695	NO^3Na + NO^3K + ClNa
d_3	6,74	12,3	—	48,6	—	—	32,4	1.561	NO^3K + ClNa + ClK
e_3	—	18,5	5,81	—	10,3	—	65,4	—	ClNa + SO^4Na^2 + Glasérite
f_3	—	16,1	2,10	—	18,6	—	63,2	—	ClNa + ClK + Glasérite
g_3	—	3,78	—	—	28,2	1,87	66,2	—	ClK + SO^4K^2 + Glasérite
a_4	32,2	3,91	1,13	40,1	—	—	22,6	1.703	NO^3Na + NO^3K + ClNa + SO^4Na^2
b_4	26,1	5,52	1,42	41,6	—	—	25,4	1.660	NO^3K + ClNa + SO^4Na^2 + Glasérite
c_4	5,55	12,14	0,91	49,3	—	—	32,1	1.567	NO^3K + ClNa + ClK + Glasérite
d_4	7,72	—	—	37,1	16,0	1,05	38,1	1.485	NO^3K + ClK + SO^4K^2 + Glasérite

Tableau XV

Compositions pour 100 g. d'eau.

Point	NO^3Na	ClNa	SO^4Na^2	NO^3K	ClK	SO^4K^2	Poids du litre	Phases solides
a_1	142,1	—	—	—	—	—	1.469	NO^3Na
b_1	—	38,0	—	—	—	—	1.176	ClNa
c_1	—	—	43,5	—	—	—	1.270	SO^4Na^2
d_1	—	—	—	153,2	—	—	1 462	NO^3K
e_1	—	—	—	—	49,6	—	1 202	ClK
f_1	—	—	—	—	—	20,6	1.116	SO^4K^2
a_2	117,2	17,5	—	—	—	—	1.456	NO^3Na + ClNa
b_2	—	35,6	6,39	—	—	—	—	ClNa + SO^4Na^2
d_2	—	—	—	111,0	39,4	—	1.457	NO^3K + ClK
e_2	—	—	—	—	48,8	2,14	1.211	ClK + SO^4K^2
h_2	—	27,9	—	—	29,1	—	—	ClNa + ClK
a_3	116,3	17,0	3,61	—	—	—	1.466	NO^3Na + ClNa + SO^4Na^2
b_3	—	—	—	110,3	39,1	1,77	1.461	NO^3K + ClK + SO^4K^2
c_3	145,0	17,5	—	176,0	—	—	1.695	NO^3Na + NO^3K + ClNa
d_3	21,2	38,0	—	149,6	—	—	1.561	NO^3K + ClNa + ClK
e_3	—	28,3	8,88	—	15,7	—	—	ClNa + SO^4Na^2 + Glasérite
f_3	—	25,4	3,33	—	29,4	—	—	ClNa + ClK + Glasérite
g_3	—	5,71	—	—	42,6	2,83	—	ClK + SO^4K^2 + Glasérite
a_4	142,3	17,3	4,98	177,5	—	—	1.703	NO^3Na + NO^3K + ClNa + SO^4Na^2
b_4	102,6	21,7	5,6	163,9	—	—	1.660	NO^3K + ClNa + SO^4Na^2 + Glasérite
c_4	17,3	37,8	2,8	153,4	—	—	1.567	NO^3K + ClNa + ClK + Glasérite
d_4	20,3	—	—	97,2	41,9	2,74	1.485	NO^3K + ClK + SO^4K^2 + Glasérite

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

I

La surface de cristallisation du système ternaire : eau, sulfate de potassium, sulfate de sodium a été déterminée par des mesures de solubilité faites entre 0^0 et 100^0.

Le sulfate double ou glasérite a, pour les températures supérieures à 50^0, un domaine beaucoup plus étendu que celui qui lui était assigné par les mesures antérieures ; néanmoins la solubilité de ce sel double reste toujours non congruente.

A $1^0 8$, limite inférieure du domaine de la glasérite, une solution est en équilibre avec trois phases solides : glasérite. sel de Glauber, sulfate de potassium.

A $30^0 9$, limite inférieure du domaine du sulfate de sodium anhydre, une solution est en équilibre avec : glasérite, sulfate de sodium anhydre et sel de Glauber.

II

Les mesures de solubilité relatives au système ternaire : eau, nitrate de sodium, nitrate de potassium sont nombreuses, mais elles se raréfient à mesure que l'on s'éloigne de la température ordinaire. On voit qu'elles sont peu cohérentes lorsque l'on veut dessiner la surface de cristallisation. Nous avons fait des mesures dans un intervalle de température aussi large que possible ; elles ont mis en évidence, chez certains de nos devanciers, des erreurs d'une grandeur surprenante.

Nous nous sommes préoccupés spécialement de la composition des phases solides. Le problème était délicat, car nous avons travaillé jusqu'à 112°; les solutions saturées étaient toujours très riches en sels, certaines contenaient jusqu'à 87 o/o de sels. Nous avons décrit l'appareil qui nous a permis de réaliser la filtration sans évaporation et sans variation de température.

A température constante, la solubilité de chaque nitrate est augmentée par addition de l'autre ; ces phénomènes peuvent s'expliquer par la formation d'un sel double en solution, mais l'on peut descendre jusqu'à la congélation complète (— 19°1) sans qu'il apparaisse de sel double comme phase solide.

De la température d'eutexie ternaire (— 19°1) jusqu'à 105°, les deux phases solides qui interviennent sont les deux nitrates à l'état de pureté.

Au-dessus de 105°, il apparaît une troisième phase solide dont le domaine sépare les domaines des deux nitrates; il ne s'agit pas d'un sel double, mais de cristaux mixtes pauvres en nitrate de sodium (à 112° ils renferment au plus 13 o/o de nitrate de sodium). Cette série de cristaux mixtes se rattache à la variété de nitrate de potassium stable au-dessus de 128°.

A 105°, les cristaux mixtes et les deux nitrates sont en équilibre ; la solution saturée de ces trois phases a simplement pour effet de favoriser la formation ou le dédoublement des cristaux mixtes ; on peut modifier la composition de la solution, par addition de chlorure de sodium par exemple, sans changer la température d'équilibre.

III

Dans le système quaternaire formé par l'eau et les deux couples réciproques : NO^3Na — ClK et NO^3K — ClNa, on a déterminé, de 0° à 100°, la composition de la solution con-

gruente saturée des trois sels : $NO^3Na + NO^3K + ClNa$. Les divergences avec les mesures antérieures sont souvent considérables.

L'étude a porté également sur les solutions saturées de deux sels : $NO^3Na + ClNa$ et $NO^3Na + NO^3K$. Les compositions de toutes ces solutions peuvent être exprimées à l'aide de l'eau et d'une même triade de sels ; par suite on a pu tracer un diagramme en employant les concentrations en grammes pour 100 g. d'eau.

Nous avons, à l'aide de ce diagramme, fait l'étude quantitative de la cristallisation par refroidissement de certaines solutions. Nous avons enfin indiqué un cycle pour la séparation des trois sels : NO^3Na, NO^3K, $ClNa$.

IV

Les équilibres dans le système quaternaire formé par l'eau et les deux couples réciproques : nitrate de sodium — sulfate de potassium et nitrate de potassium — sulfate de sodium, ont été étudiés à la température de 90° par Hamid. Nous les avons étudiés de 90° à 50° ; nos résultats, pour 90°, sont en contradiction, même qualitative, avec ceux de Hamid.

A 90°, il intervient les quatre sels simples et la glasérite ; il y a trois solutions saturées de trois sels :

$$NO^3K + SO^4K^2 + \text{glasérite}$$
$$NO^3K + SO^4Na^2 + \text{glasérite}$$
$$NO^3K + NO^3Na + SO^4Na^2.$$

le nitrate de sodium et la glasérite ne peuvent coexister.

Lorsque la température s'abaisse, le diagramme d'équilibre se modifie progressivement. A 74° la darapskite fait son apparition ; il y a, dès lors, une quatrième solution saturée de trois sels :

$$NO^3Na + SO^4Na^2 + \text{darapskite.}$$

Le domaine de la darapskite se développe par abaissement de la température et il vient toucher le domaine du nitrate de potassium à 60°. On a alors, par réunion de la troisième et de la quatrième solution, une solution saturée de quatre sels.

Cette dernière solution donne naissance, au-dessous de 60°, à deux nouvelles solutions saturées de trois sels :

$$NO^3Na + NO^3K + \text{darapskite}$$
$$SO^4Na^2 + NO^3K + \text{darapskite}$$

le domaine du nitrate de sodium et le domaine du sulfate de sodium sont dès lors séparés.

Nous avons insisté, à la fin de ce chapitre, sur le rôle favorable du potassium sur la lixiviation des minerais de nitrate.

V

Les équilibres dans le système d'ordre cinq formé par l'eau, les nitrates, les chlorures et les sulfates de sodium et de potassium ont été étudiés à la température de 75°, température à laquelle les phénomènes sont probablement le moins compliqués.

Il intervient sept phases solides : nitrate de sodium, nitrate de potassium, chlorure de sodium, chlorure de potassium, sulfate de sodium, sulfate de potassium, glasérite. Le système comprend trente points invariants, dans les conditions du travail expérimental (75°), dont quatre correspondent à des solutions saturées de quatre phases solides :

$$NO^3Na + NO^3K + ClNa + SO^4Na^2$$
$$NO^3K + ClNa + SO^4Na^2 + \text{glasérite}$$
$$NO^3K + ClNa + ClK + \text{glasérite}$$
$$NO^3K + ClK + SO^4K^2 + \text{glasérite}$$

seule la première solution est congruente.

Les résultats ont été rapportés à un prisme droit à base

de triangle équilatéral. Les représentations en perspective des divers domaines montrent clairement toutes les coexistences possibles.

Rappelons seulement qu'en présence de nitrate de sodium solide le chlorure de potassium, le sulfate de potassium et la glasérite ne peuvent subsister et que, d'autre part, le nitrate de potassium peut coexister en présence de l'une quelconque des six autres phases solides.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La supersolubilité

VU ET APPROUVÉ :

Strasbourg, le 16 janvier 1929.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. TH. MULLER.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Strasbourg, le 16 janvier 1929.

Le Recteur de l'Université de Strasbourg,

CHR. PFISTER.

LAVAL. — IMPRIMERIE BARNÉOUD.